PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 15 — 1. August 1937. Redaktionsschluß für Nr. 17 am 15. August 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Theissing, Über einige Eigenschaften von Strahlungsempfängern unter besonderer Berücksichtigung der Thermoelemente. S. 557.

W. Meidinger, Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilbergelatineemulsion verschiedener Korngröße. I. S. 564.

J. Stark, Axiale Einstellung des Wasserstoffatoms und des Heliumatomions durch elektrisches Feld und Strahlenstoß. S. 572.

W. Holzmüller, Dielektrische Verluste in Abhängigkeit von Konstitution und Größe der Moleküle bei Ketonen. S. 574.

E. David, Intensitätsformeln zur Lichtbeugung an schwachen Ultraschallwellen. S. 587.

E. David, Anschauliche Betrachtungen zur Lichtbeugung an schwachen Ultraschallwellen. S. 592.

Besprechungen:

E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. 3. Aufl. S. 596.

Nachrichten. S. 596.

ABHANDLUNGEN.

Über einige Eigenschaften von Strahlungsempfängern unter besonderer Berücksichtigung der Thermoelemente.

Von H. Theissing.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die bei Strahlungsmessungen am häufigsten benutzten Meßgeräte sind Thermoelemente, Thermosäulen und Bolometer.

Bei den linearen Thermoelementen wird ein sehr dünner und schmaler, geschwärzter Streifen bestrahlt, der meist in evakuierten Glas- oder Quarzglaskolben mit aufgeschmolzenem Quarzplanfenster montiert ist. Er wird aus zwei zusammengelöteten und dünn ausgewalzten Metallen (z. B. Manganin und Konstantan) quer zur Lötfuge ausgeschnitten[1]) oder aus einer galvanisch gewonnenen Folie mit verschiedenen Metallen auf jeder Streifenhälfte legiert[2]). Zur Verringerung von Wärmekapazität und -ableitung ist er zweckmäßig nur einige Zehntel Millimeter breit und etwa $^1/_{1000}$ mm dick; seine Länge beträgt einige Millimeter. Die Einstellzeit linearer Thermoelemente von so geringer Streifenmasse kann auf 1 bis $^1/_2$ sec verkürzt werden, während sie bei anders ausgebildeten Auffängern meist mehrere Sekunden beträgt.

Thermosäulen[3]) (vorzugsweise in Luft stehend) ergeben sich durch Hintereinanderschaltung mehrerer (meist nicht so dünner) Elemente, wobei die einzelnen zu erwärmenden Lötstellen längs eines verstellbaren Spalts angeordnet sein können (lineare Säule) oder verstreut auf einer z. B. kreisförmigen Fläche liegen (Oberflächensäule). Bei vielen Konstruktionen wird die Wärmekapazität der kalten Lötstellen im Gegensatz zu der der warmen groß gemacht, die letzteren werden geschwärzt.

Bei den Bolometern[1]) wird die durch Bestrahlung hervorgerufene Widerstandsänderung einer geschwärzten, etwa $^1/_{1000}$ mm starken Folie durch eine Wheatstonesche Brückenanordnung angezeigt. Vakuum- und Luftbolometer sind gleichermaßen vertreten; bei ersteren wird meist ein Streifen von nur wenigen mm² Fläche bestrahlt, letztere werden vielfach mit größerer Auffangfläche hergestellt, wobei zur Vermeidung zu geringen Widerstandes die Fläche zweckmäßig in einzelne Streifen unterteilt ist, die in zwei hintereinanderstehenden Rahmen, auf Lücke stehend, aufgespannt sind. — Die Einstellzeit von Vakuumlinearbolometern läßt sich bei besonderer Konstruktion auf einige Zehntel Sekunden herabsetzen.

Mit allen drei Empfängerarten kann in Luft von Atmosphärendruck oder im Vakuum gearbeitet werden; in letzterem Falle fällt der Wärmeübergang an das Gas fort und es ergibt sich eine Empfindlichkeitssteigerung. Diese kann z. B. bei Thermoelementen, bei denen der dünne Empfängerstreifen weniger Wärme ableitet als an die Luft abgegeben würde, 1–2 Zehnerpotenzen betragen. — Bei Einschließen in ein Gehäuse ist die Fensterdurchlässigkeit, insbesondere bei Gesamtstrahlungsmessungen, zu berücksichtigen.

1) Moll und Burger, Zeitschr. f. Phys. **32**, 575, 1925.

2) C. Müller, Naturwiss. **19**, 416–419, 1931.

3) Vgl. Handbuch der Physik, Geiger-Scheel XIX, S. 829–836.

1) Vgl. Handbuch der Physik, Geiger-Scheel XIX, S. 842–845.

Zahlentafel I.

Nr.		Empfängerfläche			Bei Bestrahlung mit der Hefnerlampe (mit Gerlachschen Blenden) in 1 m Abstand an einem Zernike-Galvanometer, Type Zc[1]) in 1 m Skalenabstand gemessene Skalenteile		Thermokraft (bzw. bei Bolometern: Kompensationsspannung) $U \cdot 10^{-10}$ Volt bei 1 Erg/sec cm² Strahlungsdichte (Fensterdurchlässigkeit berücksichtigt)	
		Länge mm	Breite mm	Fläche f mm²	Ia mit f mm² bestrahlt gemessen	Ib pro 1 mm² berechnet	IIa mit f mm² bestrahlt gemessen	IIb pro 1 mm² berechnet
1	Vakuum-Thermoelement mit rundem Auffangscheibchen (Flußspatfenster)			12,5	451	36	296	24
2	Lineare Vakuum-Thermoelemente kleinerer Fläche (Glasfenster)			0,5	—	—	46	92[2])
3		4,03	0,097	0,39	43	110[2])	—	—
4		3,35	0,065	0,22	18	82	24	109
5	Lineare Vakuum-Thermoelemente größerer Fläche (Quarzglasfenster)	4,4	0,091	0,40	17	43	20,4	51
6		5,4	0,308	1,66	58	35	40,7	24,5
7		5,75	0,302	1,740	72	41,3	52,2	30,0
8	Lineare Vakuum-Bolometer mit Quarzglasfenstern. 50 Ohm zusätzlich im Galvanometerkreis. Belast.: 0,163 A	8,27	2,06	17,04	206	12	310	18
9	0,094 A	12,5	1,90	23,8	440	18,5	705	30
10	Thermosäulen in Luft: Mit Flußspatfenster ..	9,4	2,0	18,8	60	3,2[2])	32	1,7[3])
11	Thermosäulen in Luft: Ohne Fenster, Spalt ..	12,9	0,616	7,95	27	3,4	23	2,9
12	Thermosäulen in Luft: Ohne Fenster, Spalt ..	10,05	1,07	20,40	66	3,2	56	2,74
13	Thermosäulen in Luft: Ohne Fenster, Spalt ..	13,08	0,613	8,04	29	3,6	39	4,9
14	Großflächenbolometer in Luft mit Quarzverschlußplatte, mit 2 bestrahlten und 2 unbestrahlten Brückenzweigen zu je 4 Empfängerstreifen. 50 Ohm zusätzlich im Galvanometerkreis. Belast.: 0,016 A / 0,160 A	31	31	960	142 / 820	0,15 / 0,87	244 / 1400	0,25 / 1,45

Anmerkung: Die Zahlen in IIb ohne den Faktor 10^{-10} ergeben, durch 2,39 dividiert, die spezifische Empfindlichkeit in $\frac{\text{Volt sec}}{\text{cal}}$.

1) Galvanometerwiderstand: etwa 15 Ω. Empfindlichkeit: 1,5 ÷ 2,0 · 10^{-9} Amp./Sktl. in 1 m Skalenabstand.

2) Vgl. C. Müller, Naturw., **19**, 418, 1931.

3) Vgl. R. Sewig, Objektive Photometrie (J. Springer), S. 4, 5, 1935.

Die Widerstände der erwähnten Empfänger liegen etwa zwischen 10 und 50 Ω. Deshalb muß aus Anpassungsgründen mit einem Galvanometer mit ebenfalls kleinem Widerstand gearbeitet werden. Die gleichzeitig zu erfüllende Bedingung hoher Empfindlichkeit weisen hauptsächlich zwei Galvanometer auf: das Zernike-Galvanometer[1])[2]), Type Zc (etwa 1–2 · 10^{-9} Amp./Sktl. in 1 m Skalenabstand), und das Siemens-Supergalvanometer[2]) (etwa 3 · 10^{-9} Amp./Sktl in 1 m), beide mit Widerständen von 10 bzw. 15 Ω und 7 sec Einstellzeit; für kürzere Einstellzeiten ist z. B. das Mollsche „Original"-Galvanometer[2]) (1,3 sec; 1 · 10^{-8} Amp./Sktl. in 1 m) geeignet bzw. noch schnellere Typen[2])[3]) von entsprechend geringerer Empfindlichkeit.

Im folgenden sollen einige Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung 1. hinsichtlich der

1) F. Zernike, Proc. Amsterdam **24**, 239, 1922. — 2) Katalog Kipp & Zonen, Delft. — 3) ATM, Blatt J. 721–726.

Zahlentafel II.

Vergleich verschiedener Strahlungsempfänger im spektral zerlegten Licht.

Empfänger aus Zahlentafel I	Kolonne Ib aus Zahlentafel I	Im zerlegten Licht einer Heraeus-Quarzquecksilberlampe (190 Watt) bzw. einer Nitrawendellampe (160 Watt) hinter einem Müller-Hilger-Doppelmonochromator (1 : 6) mit vierfacher 60°-Dispersion ($\Delta\lambda_{5461} = 7{,}6$ mμ) ungefähr zu erhaltende Galvanometerausschläge (mm) an einem Zernike-Galvanometer *Zc* in 3 m Skalenabstand							
		Skalenteile:							
		254 mμ *Hg*	365 mμ *Hg*	435,8 mμ *Hg*	435,8 mμ Nitra	578 mμ *Hg*	578 mμ Nitra	1000 mμ Nitra	2300 mμ Nitra
Vakuum-Thermoelement ..... Nr. 6 mit Quarzflußspat-achromat konzentr.	35	3	400	325	17	700	290	1760	150
Vakuum-Thermoelement ..... Nr. 4 mit Glasachromat konzentriert	82	—	(175)	600	33	1200	560	3320	(25)
Vakuum-Linearbolometer ..... Nr. 8	12	~ 14	680	510	28	1000	460	2800	240
Vakuum-Linearbolometer ..... Nr. 9	18,5	~ 21	1030	800	42	1520	705	4200	375
Luftthermosäulen ..... Nr. 12	3,2	—	160	120	6	235	108	660	56
Luftthermosäulen ..... Nr. 11	3,4	—	170	128	7	250	115	700	60
Großflächenbolometer in Luft ..... Nr. 14	0,15	—	~ 8	—	—	~ 12	—	32	—

Empfindlichkeit der Empfänger und 2. der Nullpunktslage des angeschlossenen Galvanometers mitgeteilt werden. Im 3. Abschnitt wird speziell auf die linearen Thermoelemente eingegangen, bei denen wegen der in der Streifenmitte liegenden „Lötstelle" eine inhomogene Empfindlichkeitsverteilung über die Empfängerfläche vorliegt. Durch diese mehrfachen Gesichtspunkte soll versucht werden, zu einer besseren Beurteilung der einzelnen Empfänger zu gelangen, als das durch Heranziehung nur einer Eigenschaft, z. B. der Empfindlichkeit allein, möglich ist.

1. Empfindlichkeitsvergleich.

Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden: Aus einem gleichmäßigem Strahlungsfeld (z. B. dem der Hefnerlampe) wird ein Empfänger desto mehr Energie herausgreifen, je größer seine Oberfläche ist. In einem Lichtbüschel von gegebenem Energiebetrag dagegen wird durch Vergrößerung der Fläche keine zusätzliche Energie aufgenommen. Vorausgesetzt daher, daß die ganze Büschelenergie ebenso vollständig auf einen kleinen Auffängerstreifen wie auf die Fläche eines anderen größeren Empfängers konzentriert werden kann, ermöglicht dieser Fall den Vergleich verschieden großer Empfänger, bezogen auf gleiche Strahlungsenergie. Die beiden Fälle sind in Zahlentafel I getrennt verzeichnet. Die Kolonnen Ia und IIa sind für das Verhalten im Strahlungsfeld maßgebend, dagegen Ib (unter Berücksichtigung der Fensterdurchlässigkeit für Hefnerlampenstrahlung) und IIb, wenn der Vergleich für einen bestimmten Energiebetrag geführt werden soll.

Das letztere trifft nun für die Beurteilung der Empfänger bei spektralen Messungen zu. In Zahlentafel II ist deshalb die Kolonne Ib aus Zahlentafel I noch einmal gesondert dem Ansprechen der Empfänger im spektral zerlegten Licht von Quecksilber- und Glühlampe gegenübergestellt. Bei Bolometern und Thermosäulen brauchte wegen ihrer größeren Fläche der Austrittsspalt nicht besonders abgebildet zu werden; bei ihnen ist daher die Proportionalität der spektral gemessenen Galvanometerausschläge mit der spezifischen Empfindlichkeit (Ib) bis auf die Fensterdurchlässigkeit unmittelbar zu erkennen. Bei den Thermoelementen, auf die das monochromatische Licht mit einem Achromaten konzentriert wurde, müßten dagegen zum Vergleich erst die wellenlängenabhängigen ziemlich großen Abbildungsverluste (Absorption und Bildfehler) dieser Optik eliminiert werden. Im übrigen hängt die herstellbare spektrale Intensität naturgemäß von vielen Einzelumständen ab; daher kann Zahlentafel II nur einen ungefähren Anhalt geben. Dasselbe trifft auch deswegen zu, weil die Empfänger nacheinander, jeder für sich, ins Meßspektrum gesetzt werden, so daß nicht die Genauigkeit eines unmittelbaren Vergleichs zu erwarten ist; bei den Thermoelementen haben außerdem die im 3. Abschnitt behandelten Verhältnisse im Spektrum der *Hg*-Lampe mitgespielt.

Aus den Zahlentafeln geht hervor, daß die großflächigen Empfänger im allgemeinen für die Messung von Strahlungsfeldern vorteilhafter

sind, doch sprechen sie für schwache Lichtbüschel meist nicht empfindlich genug an. Hier sind es namentlich die Thermoelemente, die hinter Spektralapparaten ein empfindliches und — wie Abschnitt 2 zeigt — angenehmes Arbeiten ermöglichen. Neben diesem Hauptanwendungsgebiet der Thermoelemente vermag man aber mit ihnen trotz ihrer kleinen Fläche sogar bei Strahlungsfeldern oft noch eine genügende Meßempfindlichkeit zu erzielen, die nicht hinter allen größeren Empfängern viel zurücksteht; z. B. würde das in der letzten Zeile stehende Großflächenbolometer (im schwächer belasteten Betriebszustand, der nach Abschnitt 2 gegen ein Thermoelement besser vergleichbar ist), trotz seiner $\frac{960}{1{,}66} = 580$ mal größeren Fläche nur $\frac{142}{58} = 2{,}5$ mal mehr Galvanometerausschlag geben, als das in der 6. Zeile stehende Thermoelement. In einem Lichtbüschel von gegebenem Energiebetrag dagegen wäre das Thermoelement um das $\frac{35}{0{,}15} = 230$fache dem Bolometer überlegen (verlustlose Konzentrierung des Lichts auf den 1,66 mm² großen Thermostreifen angenommen).

In größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit früheren Angaben[1]) leitet sich aus Zahlentafel I als untere Grenze für die auf dem Thermostreifen noch nachweisbare Energie der Strahlungsbetrag von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Watt ab.

2. Galvanometerruhelage.

Die in Luft stehenden Strahlungsempfänger weisen bekanntlich ein lästiges Reagieren auf geringste Luftbewegung auf, das eine unsichere Ruhelage des angeschlossenen empfindlichen Galvanometers und damit oft lange Wartezeiten bedingt. Trotz Aufstellung in geschützten Räumen ist mit diesen Empfängern an nicht ganz windstillen Tagen schwer zu arbeiten. Wegen der Kompressionswärme der Luft reagieren sie auch schon auf Öffnen und Schließen von Türen[2]). Um die Lufthermosäulen gegen äußere Störungen möglichst unempfindlich zu machen, hatte Rubens den kalten Lötstellen eine gleich große Wärmekapazität wie den warmen gegeben, damit beide den Temperaturschwankungen der Zimmerluft gleich schnell folgen und so deren Einfluß wegkompensieren sollten. Doch wird bei neueren Konstruktionen, hauptsächlich aus Gründen der Empfindlichkeitssteigerung, meist von dieser Ausführungsart Abstand genommen. Eine nicht sehr befriedigende Nullpunktlage haben auch vielfach die Vakuumbolometer, trotzdem der Nachteil des in Luft aufgeheizten Streifens, unregelmäßige Konvektionsströmungen entstehen zu lassen, hier fortfällt. Bei dem hohen Temperaturgefälle von dem auf mehrere Hundert Grad geheizten Empfängerstreifen nach außen lassen sich unregelmäßige Abkühlungen auch bei Evakuierung nicht ganz vermeiden, was zu Schwankungen Anlaß gibt. Bei noch besserer Ruhelage wären diese Bolometer wegen ihrer hohen spezifischen Empfindlichkeit geeignet, mit den Vakuumthermoelementen in Wettbewerb zu treten, was aus den im dritten Abschnitt dargelegten Gründen weitere Vorteile mit sich bringen würde. Außerdem ist aber auch ihre Benutzung wesentlich umständlicher, als die der Thermoelemente (Abgleichen des Nebenschlusses und des Heizstroms, Abwarten des „Ganges" usw.). Man kann damit rechnen, daß mit einem Vakuumbolometer trotz mehrstündigen Abgleichens die abgelesenen Galvanometerausschläge wegen des unsicheren Nullpunkts für die gleiche Bestrahlung nacheinander um ein paar Prozent differieren, während ein Vakuumthermoelement schon kurz nach Anschalten auf einige Promille reproduzierbare Ausschläge liefert. In Abb. 1 ist zum Vergleich die Ruhelage verschiedener Strahlungsmeßgeräte unter gleichen (günstigen) Bedingungen nacheinander mit einem Zernike-Galvanometer Type *Zc* registriert worden. Um zu zeigen, daß bei der verschiedenen Stabilität nicht immer einer großen (über die Registrierstrecke gemittelten) Nullpunktschwankung (N mm) ein entsprechend großer Nutzausschlag (A mm) für eine bestimmte Strahlungsmenge gegenübersteht, wurden die Empfänger nacheinander in ein konvergentes Lichtbüschel gesetzt, und zwar je nach Flächengröße an verschiedene Stellen des sich verjüngenden Lichtkegels. Die Ausschläge, die sich bei dieser gleichen Strahlungsmenge jedesmal ergaben, sind an den Kurven angeschrieben. Diese Zahlen (A) entsprechen etwa der Reihe Ib in Zahlentafel I. Das Thermoelement konnte dabei ohne besondere Konzentrierungsoptik direkt in das konvergente Büschel gesetzt werden; daher ist sein Ausschlag hier im Vergleich zu den anderen Empfängern größer als in Zahlentafel II, in welcher die Optikverluste mitenthalten sind. Das Verhältnis $\frac{A}{N}$ gibt für spektrale Messungen einen besseren Anhalt über die meßtechnische Verwertbarkeit eines Empfängers als Zahlen-

1) Zeitschr. f. Instr.kde **52**, 214, 1932.

2) Sogar eine in einem Exsikkator eingeschlossene Luftthermosäule zeigte am angeschalteten Galvanometer eine starke Beeinflussung durch Wind bzw. rasche Luftdruckschwankungen. An ganz windstillen Tagen stand sie dagegen auch ohne Schutz genügend ruhig.

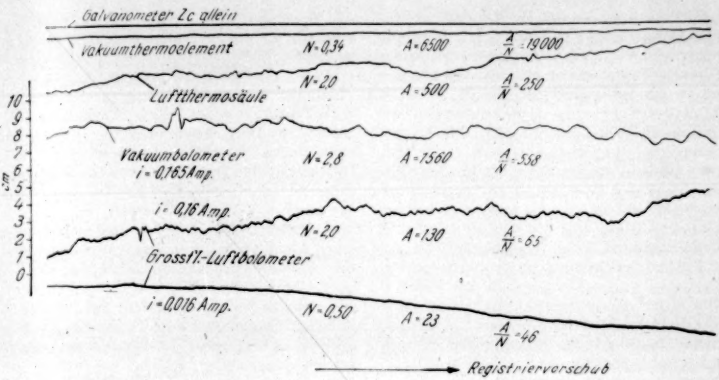


Abb. 1. Unter gleichen Bedingungen nacheinander aufgenommene Nullpunktregistrierkurven. Galvanometer: Zernike *Zc*. Registrierdauer: je 13 Min. — Registrierentfernung: 135 cm. A = Kontrollausschlag (mm) in einem konvergenten Vergleichsbüschel (hergestellt durch kleine Glühlampe und Glasachromat). N = Nullpunktschwankung (mm), aus je 20 Stellen gemittelt. i = Belastungsstrom (Amp.)

tafel II, da es die Störanfälligkeit mit berücksichtigt. So zeigen z. B. die beiden Registrierkurven des Luftbolometers, daß bei 10facher Steigerung der Belastung der Ausschlag zwar um das 5 fache, der $\frac{A}{N}$-Wert aber nur unwesentlich gewachsen ist. Beim Vakuumbolometer ließ sich der Heizstrom nicht variieren, da sonst die eingebauten Brückenzweige nicht auf Gleichgewicht zu bringen gewesen wären.

Für das Thermoelement ergibt sich gegenüber allen Vergleichsempfängern der größte Galvanometerausschlag und die beste Nullpunktlage. Selbst wenn die Konzentrierungsoptik starke Lichtverluste verursacht, z. B. nur $^1/_5$ der verfügbaren Lichtenergie ausgenutzt wird, bedeutet die Wahl eines Thermoelements noch einen Vorteil gegenüber anderen Empfängern, trotzdem diese wegen ihrer größeren Fläche ohne besondere Optik verwandt werden könnten.

3. Einfluß des ungleichmäßig empfindlichen Thermostreifens.

Ein Thermoelement ist — vorausgesetzt, daß die Fensterdurchlässigkeit bekannt ist — für die Vergleichung zweier Strahlungsfelder untereinander gut zu benutzen, ebenso kann man damit verschiedene Lichtbüschel unter sich vergleichen (Ermittlung der relativen spektralen Energie). Aber der Schluß von einem Eich-

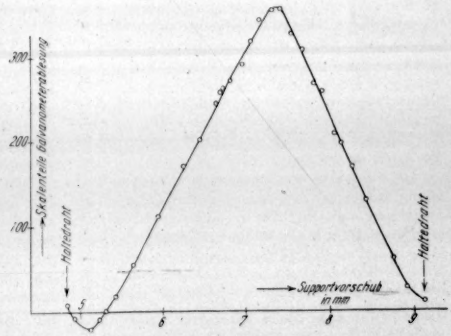


Abb. 2. Abtastung des Thermostreifens in Längsrichtung mit dem querstehenden verkleinerten Bild einer Einfadenlampe.

Strahlungsfeld auf den Absolutwert eines Spektralbüschels ist durch Vergleich mit einem linearen Thermoelement unsicher. Denn dieses ist über die Streifenlänge hin verschieden empfindlich. So zeigt Abb. 2 das Ergebnis der Abtastung eines Thermostreifens mit einem querstehenden feinen Lichtstrich, der von einer Einfadenlampe mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs

entworfen wurde. An der Berührungsstelle der beiden Metalle zeigt sich naturgemäß die größte Empfindlichkeit[1]). Das Gesagte bezieht sich nur auf lineare Typen, also z. B. nicht auf Thermoelemente mit Scheibchenauffängern[2]). Es ergibt sich, daß bei linearen Thermoelementen die Thermokraft nicht der bestrahlten Fläche proportional ist. Aus diesem Grunde ist es nur schwer möglich, aus der Energiedichte des Eichfeldes (welches z. B. in cal/sec cm² gegeben sei) einen Schluß auf die absolute Energie (in cal/sec) des zu messenden Spektralbüschels zu ziehen, weil unbekannt ist, welche wirksame Fläche man dem Thermoelement zuschreiben soll. Setzt man einfach die bei der Eichung mit dem Gesamtstrahlungsnormal bestrahlte Fläche ein, dann müßte auch im Spektrum das konzentriert abgebildete Spaltbild den inhomogenen Streifen genau so gleichmäßig und vollständig beaufschlagen, wie zuvor die Eichgesamtstrahlung. Diese Bedingung ist aber im Spektrum schwer zu erfüllen[3]).

Während somit die Absolutmessung monochromatischer Büschel mittels eines lediglich durch Gesamtstrahlung geeichten linearen Thermoelements auf Schwierigkeiten stößt, weil sie an eine völlige Homogenität des Spaltbildes geknüpft ist, ist die Bedingung für richtige Relativvergleichung der Büschelenergie bei verschiedenen Wellenlängen an sich weniger streng. Hier würde es augenscheinlich genügen, wenn für alle Farben die gleiche Intensitätsverteilung im Spaltbild erhalten bliebe. In allen Fällen, wo dies erreicht ist, wird auch in der Tat mit dem linearen Thermoelement das richtige Verhältnis der verschiedenen monochromatischen Energien gemessen.

Im folgenden soll nun an Hand eines Beispiels aufgezeigt werden, daß die Intensitätsverteilung des Spaltbildes auf dem Thermostreifen mit der Wellenlänge variieren kann, und daß daher in solchen Fällen die Gefahr besteht, selbst die relative Energieverteilung falsch zu messen.

Wenn die spektrale Empfindlichkeit einer Photozelle zu messen ist, so ermittelt man bekanntlich bei jeder Wellenlängeneinstellung außer dem Photostrom noch die Energie des monochromatischen Büschels in relativem Maß. Der Quotient beider Größen gibt dann die relative lichtelektrische Empfindlichkeit bezogen auf ein energiegleiches Spektrum wieder. Bei der Messung verfährt man z. B. so, daß man in das durch einen Achromaten verkleinert entworfene Bild des Monochromatoraustrittsspalts abwechselnd einmal den zur Energieermittlung dienenden Thermostreifen, das andere Mal einen Spalt einbringt, dessen Breite gleich der des Thermostreifens ist und hinter welchem die Prüfzelle im auseinandergehenden Büschel angeordnet ist. Die so vorgenommene Vergleichung ist an sich einwandfrei; z. B. ist sie unbeeinflußt von der Güte oder etwaigen Selektivitäten der Abbildungsoptik (bei ungenügender Korrektion des Achromaten werden diffuse Schleier an den Bildrändern, die der Thermostreifen nicht gefaßt hat, auch vom Vergleichsspalt vor der Photozelle abgestreift). Trotzdem arbeitet die Einrichtung — bei Verwendung eines linearen Thermoelements — wieder nur richtig, wenn für alle Wellenlängen die gleiche Intensitätsverteilung in der Längsrichtung des Spaltbildes erhalten bleibt. Beim Abbilden einer gewöhnlichen Quarzquecksilberlampe auf den Eintrittsspalt trifft dies wegen der ungleichmäßigen Struktur des *Hg*-Bogens oft nicht zu. Im Spaltbild prägen sich vielmehr Stellen höherer und niederer Leuchtdichte für einzelne Wellenlängen verschieden aus. Insbesondere wurde z. B. für $\lambda = 546\ m\mu$ eine ausgeglichenere Intensitätsverteilung als für die Nachbarlinien 496 und 578 beobachtet. Dies steht im Einklang damit, daß die grüne Linie, die auf den metastabilen $2\,p_1$-Term fällt, in den Quarzbrennern von einem breiteren diffusen Band ausgesandt wird, während die Nachbarlinien von einem schmaleren Bereich emittiert werden[1]). Diese Ungleichmäßigkeit hebt sich nun im Gegensatz zu den vorher genannten Bildeigenschaften in den beiden zu vergleichenden Empfängern nicht gegenseitig weg; denn das Thermoelement wird auf an sich gleiche Energiebeträge verschieden reagieren, je nachdem, ob eine intensivere Leuchtstelle gerade auf seinen empfindlichen Bereich trifft oder nicht. Der Spalt vor der Zelle dagegen spricht nur auf die durch ihn hindurchgegangene Gesamtintensität an; er verhält sich

1) Auch bei den Bolometerstreifen sinkt in der Nähe der Enden wegen der Wärmeableitung durch die Halterungen die Empfindlichkeit ab (vgl. z. B. Johansen, Ann. d. Phys. **33**, 532, 1910). Aber der Verlauf längs des Streifens ist viel stetiger, auch kann man sich wegen der größeren verfügbaren Gesamtlänge auf einen hinreichend proportional arbeitenden Mittelbereich beschränken.

2) R. Hase, Zeitschr. f. Phys. **15**, 52, 1923.

3) Man kann sich von der unbekannten wirksamen Fläche dadurch freimachen, daß man das Thermoelement mit Konzentrierungsoptik und Spalt als festes Aggregat gegen einen flächenproportional arbeitenden Empfänger bekannten Eichwerts im Spektrum selbst vergleicht, und zwar zur Sicherung gleichmäßiger Beaufschlagung an demselben Spektralapparat, hinter dem das Thermoelement später benutzt wird. Über eine so von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführte Eichung vgl. Biltz, Veröff. Zentr.-Lab. Agfa, IV, S. 28, 1935.

1) Vgl. E. Lau und O. Reichenheim, Ann. d. Phys. (5) **12**, 52–65, 1932.

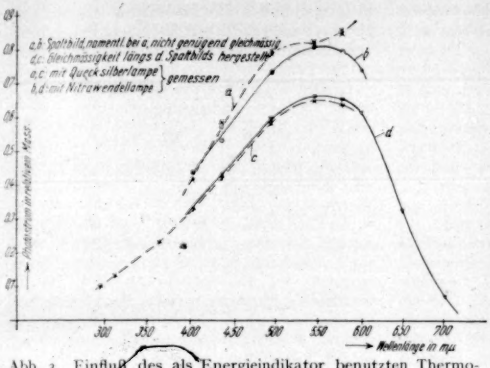


Abb. 3. Einfluß des als Energieindikator benutzten Thermoelements auf die Messung einer Photozellen-Empfindlichkeitskurve.

also wie ein homogener Empfängerstreifen. Die Folge ist, daß der zu ermittelnde Quotient Photostrom: Thermostrom verzerrt erhalten wird. Diese Verzerrung wird deutlich erkennbar, wenn man zur Kontrolle die Empfindlichkeitskurve der Zelle mit zwei verschiedenen Lichtquellen aufnimmt. Dies ist in Abb. 3 geschehen. Im kurzwelligen Gebiet ist die Messung mit einer Heraeus-Quarzquecksilberlampe (Kurven *a* und *c*), im langwelligen mit einer Nitrawendellampe (Kurven *b* und *d*) erfolgt. Bei Kurve *a* wurde in der Absicht, die Homogenität der Spaltausleuchtung zu verbessern, eine vor die Quecksilberlampe gesetzte Linse (nach Brodhun) ihrerseits statt der Lichtquelle selbst auf den Spalt abgebildet. Doch bewirkte auch diese Maßnahme keine genügende Lichtmischung. Das wird aus der axialen Länge des *Hg*-Brennerrohrs verständlich, die nicht klein gegen die Brennweite der Hilfslinse ist, und durch welche an fast allen Stellen des Strahlenganges immer wieder ein Teil des Bogens erscheint. Die Linse hatte hier nur bewirkt, daß das Spaltbild an beiden Enden heller als in der Mitte ausfiel, während ohne Linse gewöhnlich das Gegenteil der Fall ist. Dadurch wurde der — praktisch in der Mitte gemessene — Thermostrom für $\lambda = 496$ und 578 mμ, welche die Ungleichmäßigkeit der Leuchtdichte stärker ausprägen, kleiner, der relative Photostrom also größer als für die gleichmäßigere Linie 546 mμ, so daß eine in Wirklichkeit nicht vorhandene Einsattelung der Empfindlichkeitskurve vorgetäuscht wurde. In den Kurven *c* und *d* wurde unter Zurückstellung anderer üblicher Justierungsgesichtspunkte (wie günstigste Ausleuchtung des Monochromators, möglichste Intensitätssteigerung u. dgl.) hauptsächlich angestrebt, daß das Spaltbild gleichmäßig hell von oben bis unten war. Dadurch wurde erreicht, daß der Verlauf der mit Quecksilber- und Nitrawendellampe gemessenen Kurven sich weitgehend einander anglich.

Außer durch Herstellung eines gleichmäßigeren Spaltbildes kann man auch durch Abblenden der Spalthöhe die geschilderten Störerscheinungen beheben; für das Thermoelement wird dabei die wirksame Intensität wegen seiner nicht flächenproportionalen Empfindlichkeit weniger als für die Photozelle herabgesetzt, aber für die aufzunehmende Relativkurve ist ein solcher Maßstabsfaktor belanglos, wenn er über die ganze Kurve gleich bleibt.

Der Fall einer Spalthöhenbegrenzung liegt z. B. bei den mit Spalt versehenen linearen Thermosäulen vor, da die Spaltbacken für jeden der übereinander angeordneten, querstehenden Einzelstreifen eine Höhenbegrenzung im bisher definierten Sinne darstellen. Für nicht zu breite Spaltöffnungen der Säule ist daher keine merkliche Störung der beschriebenen Art zu erwarten, die hier durch eine Ungleichmäßigkeit des Lichts in Breitenrichtung hervorgerufen werden müßte. Eine lineare Thermosäule zeigte bei Vergrößerung der Spaltbreite von 1,063 mm auf 1,995 mm, also um das 1,875fache, einen Empfindlichkeitszuwachs im Strahlungsfeld einer Eichlampe um das 1,772fache[1]). Eine solche Nichtlinearität macht sich aber in Wirklichkeit wenig bemerkbar, weil es noch darauf ankommt, ob Lichtbüschel verschiedener Wellenlänge mit wechselnder Breite — z. B. wegen mangelnder Achromasie — auftreffen, oder wie verschieden ihr seitlicher Intensitätsverlauf ist. — Für die in Spalthöhenrichtung zu fordernde Homogenität der Säule müssen die übereinander stehenden Einzelelemente ungefähr gleiche Empfindlichkeit haben, wenn die Säule in gewissen Grenzen flächenproportional arbeiten soll.

Um zu der Kombination: Monochromator-lineares Thermoelement zurückzukehren, sei noch folgendes bezüglich der Lichtquellen bemerkt: Bei der an sich weniger kritischen

1) Daß die Unproportionalität bei diesen breiteren Spalten nicht größer ist, dürfte sich zum Teil daraus erklären, daß die Lötstelle nicht ganz genau in einer Linie stehen, so daß nicht alle schon bei der engsten Spaltöffnung voll wirksam sind.

Wendellampe kann von so intensitätsverringernden Maßnahmen wie der Spalthöhenbegrenzung abgesehen werden, wenn nur der mittlere Teil einer längeren Wendel abgebildet wird, so daß der Einfluß der kühleren Enden wegfällt und wenn örtliche Unregelmäßigkeiten infolge zu scharfer Abbildung der einzelnen Drahtwindungen vermieden werden.

Auch für Quecksilberlicht besteht noch ein besserer Weg als die Spalthöhenbegrenzung, der die ganze Spalthöhe auszunutzen gestattet. Zwei von Krefft, Larché, Rößler und Rüttenauer entwickelte Quarzbrenner: die 250-Watt-„Normallampe"[1]) sowie besonders das gleichfalls in senkrechter Stellung brennende kleine 150 Watt-Rohr[2]) ermöglichen durch die langgestreckte Form des *Hg*-Bogens eine gleichmäßige Beleuchtung des Monochromatorspalts. Hiermit geht zudem eine große Leuchtdichte (1000 *HK*/cm² bei der kleinen Röhre) und eine bemerkenswerte Energiedichte im Ultraviolett Hand in Hand. Bei Lichtquellen solcher günstigen Form können die Vorteile der Thermoelemente ausgenutzt werden, ohne daß die beschriebenen Fehlerursachen auftreten. Die Entfaltung ihrer vollen Überlegenheit wird nur durch die Lichtverluste in ihrer Konzentrierungsoptik begrenzt. Hierzu sind vergleichende Untersuchungen über den ganzen Quarzbereich mit Spiegel- und Linsensystemen in Vorbereitung, an welche wegen der verlangten Bildverkleinerung (etwa 1 : 2,5), Abbildungsgüte, Ausnutzung des vollen Monochromator-Öffnungsverhältnisses und des großen Wellenlängenbereichs große Anforderungen gestellt werden.[3])

Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die Bedeutung, die Strahlungsthermoelementen namentlich bei spektralen Energiemessungen zukommt, werden einige vergleichende Empfindlichkeitsgegenüberstellungen mit anderen Strahlungsempfängern gemacht. Dabei wird besonders die gute Galvanometer-Ruhelage, Reproduzierbarkeit und das bequeme Hantieren beim Messen mit Vakuumthermoelementen hervorgehoben. Anschließend wird auf die Vermeidung von Fehlermöglichkeiten hingewiesen, die ihre Ursache in der Ungleichmäßigkeit der Thermostreifenempfindlichkeit haben, und die in Erscheinung treten, wenn ein Bild von gleichfalls ungleichmäßiger Intensitätsverteilung auf den Streifen auftrifft.

1) Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 20, 1937.
2) Zeitschr. f. techn. Phys. **17**, 374, 1936.
3) Für wertvolle Ratschläge möchte ich Herrn E. Lau bestens danken, für geschickte und verständnisvolle Unterstützung bei den Messungen danke ich Herrn M. Goebert.

Berlin-Charlottenburg, 1. März 1937.

(Eingegangen 25. März 1937.)

Untersuchungen über Masse und Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilbergelatineemulsion verschiedener Korngröße.

I. Die Eigenschaften der untersuchten Emulsionen.

Von Walter Meidinger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In einer früheren Arbeit[1]) war erneut gezeigt worden, wie wichtig die Korngröße (innerhalb einer Emulsion bzw. einer Emulsionsherstellungsart) für die Solarisation, d. h. für die verzögerte Entwickelbarkeit der Bromsilberkörner bei starken Belichtungen ist. Beobachtungen an Emulsionen verschiedener Korngrößen legten die Vermutung nahe, daß auch in bezug auf die Masse des photolytisch gebildeten Silbers verschieden große Körner sich verschieden verhalten. Weiterhin besteht seit langem die Frage, wie das photolytisch gebildete Silber an der Oberfläche der Körner mit der Belichtung variiert. Für die Entwickelbarkeit des Korns ist ja offenbar nur das an der Oberfläche des Korns befindliche Silber und nicht das im Innern gebildete von Bedeutung. Die Regressionstheorie[2]) behauptet, daß bei hohen Belichtungen das anfänglich an der Oberfläche der Körner photolytisch gebildete Silber von dem aus dem Innern des Korns kommenden photolytisch gebildeten Brom zu *AgBr* zurückverwandelt wird und daß so durch die „Entsilberung" der Oberfläche die verzögerte Entwickelbarkeit der stark belichteten Körner bewirkt wird. Die Koagulationstheorie des latenten Bildes bzw. der Solarisation dagegen benötigt diese Annahme nicht.

Die bisherigen Untersuchungen, bei denen nur die photolytisch gebildeten Gesamtsilbermengen gemessen wurden[3]), erlauben nicht, über die Silbermengen an der Kornoberfläche ein-

1) W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **36**, 312–320, 1935; vgl. dazu die Arbeiten von Svedberg, Zeitschr. wiss. Photogr. **20**, 47, 1920/21. — Arens und Kipphan, Zeitschr. wiss. Photogr. **28**, 229, 1930.
2) Lüppo-Cramer, s. u. a. Zeitschr. f. Phys. **29**, 387, 1924; Zeitschr. wiss. Photogr. **33**, 201, 1935. (Von Lüppo-Cramer wird gerade bei den großen Körnern eine sehr starke Entsilberung der Oberfläche angenommen.)
3) Siehe die Arbeiten von Eggert und Noddack, Lescynski, Tollert, Hilsch und Pohl. — Zusammenfassend dargestellt in Meidinger, Theoretische Grundlagen der photographischen Prozesse, Handb. d. wiss. u. angew. Photogr. Bd. 5. Springer, Wien 1932. — Weiter H. Arens, Zeitschrift wiss. Photogr. **30**, 49, 1931; **31**, 67, 1932; **31**, 125, 1932; **32**, 65, 1933.

deutige Aussagen machen zu können. Es wurde daher versucht, den aufgeworfenen Fragen auf messendem Wege näherzukommen.

1. Herstellung der Emulsionen.

Für die vorzunehmenden Versuche waren Emulsionen herzustellen, bei denen die Korngrößen bei gleicher Herstellungsart weitgehend variiert werden konnten. Die Empfindlichkeit der Emulsionen war von untergeordneter Bedeutung. Erwünscht war jedoch für bequemes Arbeiten geringe Empfindlichkeit und möglichste Schleierfreiheit. Zur Anwendung kamen zunächst nur reine $AgBr$-Emulsionen (ohne AgJ).

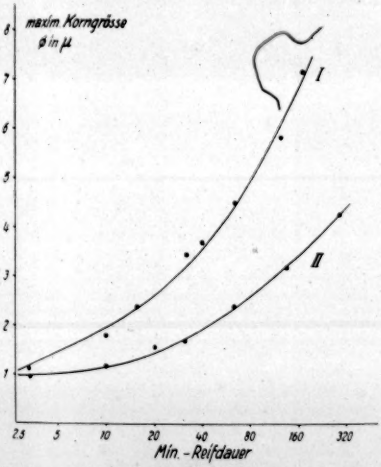


Abb. 1. Abhängigkeit der (maximalen) Korngröße von der Reifdauer (75° C).

Kurve I. 100 ccm H_2O
14 g KBr
8 g Gel.
+ 5 g $AgNO_3$
80 ccm H_2O
1. Einguß. — 75° C.

Kurve II: wie I, nur mit 4,5 Proz. AgJ (+ 3,5 ccm KJ 5proz.)

Im Laufe der Ausarbeitung dieser Emulsionen wurden Beobachtungen über die Abhängigkeit der Reifung (bezüglich Kornwachstums) von der Gelatinekonzentration und des KBr-Überschusses gemacht. In den Abb. 1–3 sind die maximalen Korngrößen in Abhängigkeit der verschiedenen Faktoren dargestellt. Hervorzuheben sind die Resultate über die Abhängigkeit der Reifung von der Gelatinekonzentration. Man ersieht aus der Abb. 3, daß die Reifungsgeschwindigkeit und auch der obere Grenzwert der maximalen Korngröße zunächst mit steigender Gelatinekonzentration stark ansteigt und

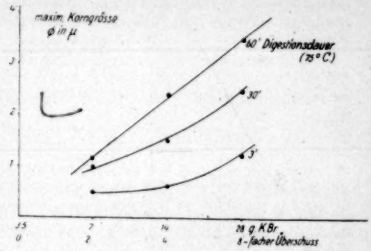


Abb. 2. Abhängigkeit der (maximalen) Korngröße von dem KBr-Überschuß und der Digestionsdauer.

(bei den hier vorliegenden Verhältnissen) bei etwa 1,5 Proz. Gelatinekonzentration die höchsten Werte erreicht werden. Bei kurzen Digestionszeiten ist bei den hier verwendeten großen KBr-Überschüssen die Gelatinekonzentration ohne wesentlichen Einfluß. In Kurve 2 der Abb. 1 kommt gegenüber der Kurve 1 die bekannte kornwachstumhindernde Wirkung des KJ-Zusatzes (d. h. also der Mischkristallbildung) bei der Herstellung der Emulsion zum Ausdruck.

Für die Versuchsemulsionen ergab sich aus diesen Versuchen, daß ein etwa vierfacher KBr-Überschuß und eine Reifgelatinekonzentration von etwa 1,5 Proz. am günstigsten ist.

Die Hauptversuche wurden mit Emulsionen nach folgender Vorschrift ausgeführt:

I.	II.
28 g KBr	10 g $AgNO_3$
5 g Gelatine	100 ccm Wasser.
160 ccm Wasser.	

III.
20 g Gelatine
60 ccm Wasser.

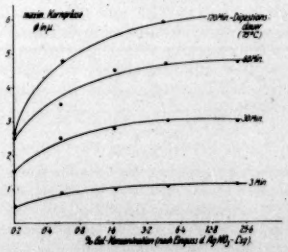


Abb. 3. Abhängigkeit der (maximalen) Korngröße von der Gelatinekonzentration und Digestionsdauer.

(II wird in einem Guß bei 65° C in I eingegossen. Nach beendeter Digestion wird die Emulsion in einem Mischzylinder mit der Gelatinelösung II gemischt. — Wässerung: 45 Minuten in fließendem Wasser.)

Nach dieser Arbeitsvorschrift können aus einem Ansatz drei Emulsionen mit sehr verschiedenen Körnern erhalten werden (vgl. Abb. 9).

Es wurden folgende Emulsionen untersucht:

1. Emulsion V_2 2 Minuten Digestionszeit.
2. Emulsion V_{15} 15 Minuten Digestionszeit.
3. Emulsion V_{95} 95 Minuten Digestionszeit.

Gußdicke: 5 ccm Emulsion pro 100 cm² Schichtfläche.

Im Verlaufe der Versuche ergab sich die Notwendigkeit, auch eine grobkörnige Emulsion mit möglichst einheitlichen Körnern zu untersuchen. Zur Herstellung einer solchen Emulsion wurde die V/95-Emulsion verschiedene Male sedimentiert nach folgendem Schema:

Ein Ansatz mit 10 g $AgNO_3$ wird nach beendeter Digestion

1. 60 Minuten (ohne Abkühlung) sedimentiert. Darauf wird vom Bodensatz dekantiert und dieser bei 50° C aufgeschlämmt in 150 ccm 1prozentiger Gelatinelösung. Diese Aufschlämmung wird
2. 60 Minuten sedimentiert und das Sediment bei 50° C mit 1prozentiger Gelatinelösung aufgeschlämmt. Schließlich wird
3. 90 Minuten sedimentiert und der Bodensatz in 100 ccm 6,5prozentiger Gelatinelösung zur gußfertigen Emulsion aufgeschlämmt.

Die so erhaltene Emulsion hat sehr ausgesprochene Solarisationsneigung. Sie wird im folgenden mit $V_{95\,S}$ bezeichnet.

Schließlich wurden noch eine Emulsion ($V_{65\,a}$) mit vermindertem KBr-Überschuß (Vorschrift wie bei den übrigen V-Emulsionen, jedoch mit 7,2 g KBr auf 10 g $AgNO_3$, Digestionsdauer 65 Minuten), um den Einfluß des ungewöhnlich großen KBr-Überschusses bei den übrigen V-Emulsionen ersehen zu können, und die Agfa-DD$_7$Emulsion in die Untersuchungen mit einbezogen.

2. Schwärzungskurven.

Schwärzungskurven der verschiedenen Emulsionen sind in den Abb. 4–5 wiedergegeben, und zwar bei verschiedenen Belichtungsbedingungen, wie sie später zur Erzeugung der photolytischen Silbermengen angewandt wurden und bei verschiedenen Zuständen der Schichten: 1. unbehandelt, 2. gewässert.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, hat Wässerung auf die Steilheit der Kurven bei den Emulsionen V_2, V_{15} und V_{95} beträchtlichen Einfluß, während er bei $V_{65\,a}$ wesentlich geringer ist. — NO_2' hat auf den unteren Teil der S-Kurven (bei Berücksichtigung der mit dem

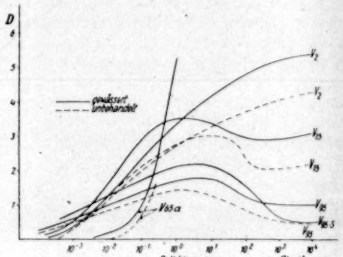


Abb. 4.

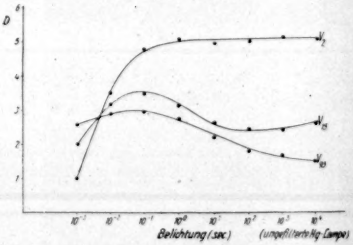


Abb. 5.

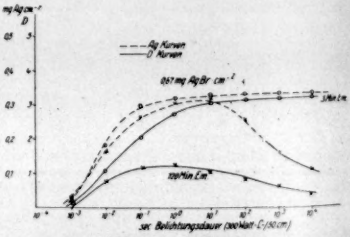


Abb. 6 (vgl. Text).

NO_2'-Bad erfolgenden Wässerungseffekte) keinen merklichen Einfluß.

Die großen Verschiedenheiten der Korngrößen werden bei Vergleich der Kurven für die entwickelten Dichten einerseits und der entwickelten Silbermengen andererseits ersichtlich. In Abb. 6 sind die Kurven zweier Emulsionen

(ähnlich V_2 und V_{95}; Vorversuche) wiedergegeben. Bei sehr verschiedenen Dichten sind die entwickelten Silbermengen nahezu gleich (abgesehen vom Solarisationsteil). Die verschiedene Deckkraft des entwickelten Silbers für die beiden Emulsionen ist in Zahlentafel I für eine Reihe von Dichten im oberen Teil der *S*-Kurven verzeichnet.

Zahlentafel I.
Deckkraft des entwickelten Silbers (vgl. Abb. 6).

3 Min. Emulsion			120 Min. Emulsion		
D	Ag (mg/cm²)	Deckkraft	D	Ag (mg/cm²)	Deckkraft
1,86	0,24	7,8	0,80	0,22	3,6
2,60	0,30	8,7	1,0	0,27	3,7
2,90	0,32	9,1	1,15	0,31	3,7
3,0	0,33	9,1	1,20	0,32	3,8
3,04	0,34	9,0	0,95	0,26	3,7
3,0	0,33	9,1	0,60	0,16	3,8
3,1	0,35	8,9	0,40	0,11	3,6

Die Emulsionen der Abb. 6 sowie die Emulsionen V_2, V_{15} und V_{95} in Abb. 4 stammen, wie oben beschrieben, von je einem Emulsionsansatz. Im Anfangsstadium der Reifung ist also selbst bei stärksten Belichtungen (vgl. z. B. V_2 in Abb. 5, 1 Stunde ungefilterte *Hg*-Lampe; V_3 in Abb. 6, 3 Stunden 300-Watt-Lampe) kein Anzeichen von Solarisation zu bemerken, während die großen, im gleichen Emulsionsansatz aus den zunächst nichtsolarisierenden kleinen Körnern entstandenen Körner stark solarisieren. Auch die weitere Ausprägung der Solarisation in der $V_{95\,S}$-Emulsion, in der die großen Körner angereichert sind, dürfte die Solarisationsfähigkeit der großen Körner zeigen. Deutlich ist also hier wieder zu erkennen, daß für die Solarisation die Korngröße offenbar eine Rolle spielt.

Damit ist die Abhängigkeit der Solarisation von der Korngröße in zweifacher Hinsicht bewiesen:

1. Innerhalb der Kornklassen ein und derselben Emulsion. Daß hier die großen Körner bevorzugt solarisieren, haben die Beobachtungen von Svedberg (loc. cit.) an einer höchstempfindlichen Handelsemulsion (Agfa-Spezial), von Arens und Kipphan (loc. cit.) an Versuchsemulsionen besonderer Art (Peptisationsemulsionen) und von Meidinger (loc. cit.) an einer Versuchsemulsion bewiesen.
2. Ergeben nun die vorliegenden Versuche, daß auch bei verschiedenen Emulsionen eines Ansatzes, die sich jedoch durch ihre Reifungsdauer voneinander unterscheiden, mit wachsender Korngröße die Solarisationsfähigkeit zunimmt, ja daß bei den vorliegenden Versuchsemulsionen erst von einer bestimmten Korngröße ab überhaupt Solarisation nachweisbar eintritt.

Diese Feststellungen dürften allgemeine Gültigkeit haben, denn sie sind bei den verschiedensten Emulsionstypen beobachtet worden. Über die vergleichende Solarisationsfähigkeit verschieden hergestellter Emulsionen ist hiermit wohlgemerkt nichts ausgesagt. Bei Variation der Emulsionsherstellung dürfte die Abhängigkeit der Solarisationsfähigkeit von der Korngröße noch in keiner Weise zu übersehen sein.

Wie schon aus früheren Versuchen zu erwarten war, erfolgt die Solarisation aufhebende Wirkung des NO_2' abgestuft entsprechend der angewandten Badkonzentration. In den Abb. 7 und 8 sind die Wirkungen verschiedener NO_2'-

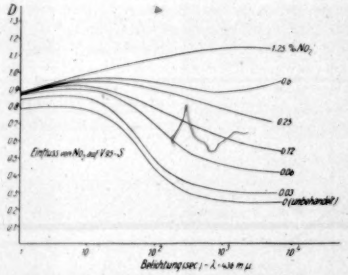


Abb. 7.

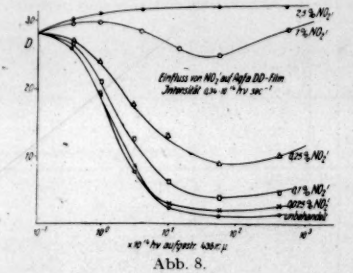


Abb. 8.

Konzentrationen in der $V_{95\,S}$-Schicht und der Agfa-DD-Schicht wiedergegeben. Wie ersichtlich, ist bis zu einer NO_2'-Badkonzentration von 0,1 Proz. NO_2' noch beträchtliche Solarisation vorhanden. Diese Beobachtung war für spätere Versuche von Wichtigkeit. – Bemerkenswert ist

schließlich noch die auffallend geringe Abhängigkeit des Schwellenwertes von dem Reifzustand der Emulsionen V_2 bis V_{95}. Bei einem Korngrößenunterschied von $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ bis $7{,}4 \cdot 12^{-12}$ g bei V_2 bis V_{95} ist keine wesentliche Verschiebung des Schwellenwertes festzustellen. Dagegen sinkt die Schwelle für $V_{65\,S}$ mit einer mittleren Kornmasse von $4 \cdot 10^{-14}$ g merklich gegen die Werte von V_2 bis V_{95} ab.

3. Korngrößenverteilung und Kornoberflächen[1]).

Für die Ziele der vorliegenden Arbeit war eine ungefähre Kenntnis der Oberflächen des *AgBr* in den verschiedenen Emulsionen von Bedeutung. Ein Weg zu ihrer Ermittlung bietet sich folgendermaßen: Meßbar ist zunächst mit Hilfe von Kornzählung und *AgBr*-Bestimmung die mittlere Kornmasse. Weiter ist die Projektionsfläche der Körner einer Emulsion durch Ausmessen des Durchmessers einzelner Körner auf Mikrophotogrammen bestimmbar (Einteilung in 5 bis 7 Korngrößenklassen; Ausmessung von etwa 500 Körnern auf verschiedenen Mikrophotogrammen von Ausstrichpräparaten; vgl. Abb. 9). Wenn man nun über die Form der Körner (Kugeln bzw. Platten) in Abhängigkeit von ihrer Projektionsfläche Aussagen machen könnte, so wäre eine Berechnung der Oberflächen der Körner möglich. Für die fragliche Funktion ergibt sich aus den Messungen von Wightman, Trivelli und Sheppard[1]) zunächst als Anhalt, daß Körner bis zu einem Durchmesser von etwa 0,5 μ nahezu kugelförmig sind und bei weiterem Wachsen plattenförmig werden. Weiter lassen die Messungen der genannten Autoren erkennen, daß der Quotient Dicke : Durchmesser bei großen, plattenförmigen Körnern einen Wert von 10 bis 15 erreichen kann. Dementsprechend konnte zunächst einmal ungefähr die Kurve für h/d bzw. für h in Funktion von d (Durchmesser) gezogen werden. Diese wurde dann weiter an die Messungen für die Korngrößenverteilung von V_{95} angeglichen, derart, daß sich bei Annahme von Kugelform bis zu einem Korndurchmesser von ungefähr 0,4 μ und Zylinderform für Körner mit d oberhalb 0,4 μ eine mittlere Kornmasse ergab, welche der durch Auszählung und *AgBr*-Bestimmung ermittelten möglichst nahekam. Es ergeben sich so die Kurven in Abb. 10. Da sich unter Benutzung dieser Kurve auch für V_{15} und die Sedimentemulsion $V_{95\,S}$ annähernd die gemessenen mittleren Kornmassen ergaben, kann angenommen werden, daß die in Abb. 10 dargestellten Kurven den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen. — Für V_2 wurden nur kugelförmige Körner der gemessenen mittleren Kornmasse angenommen und die wenigen größeren Körner (Platten) vernachlässigt.

In den folgenden Zahlentafeln II bis VI sind die Daten für die Kornverteilungen in den Emulsionen enthalten.

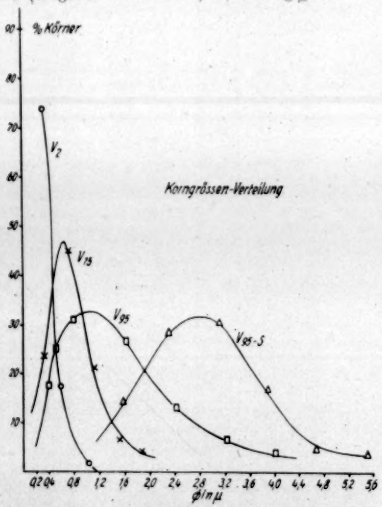


Abb. 9.

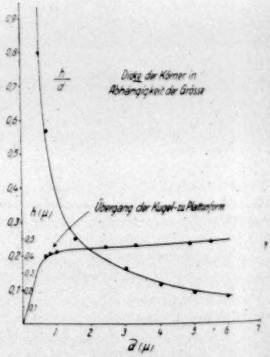


Abb. 10.

1) Oberflächenbestimmungen einfacher Art haben auch schon P. Wulff und K. Seidel, Zeitschr. wiss. Photogr. **28**, 275, 1931 vorgenommen.

1) E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard, J. phys. Chem. **28**, 529, 1924. (Vgl. Tabelle 13, S. 25/26 in: Meidinger, Grundlagen, loc. cit.)

Zahlentafel II.

Korndaten für V_2.

Mittlere Kornmasse (g) gemessen	Radius bzw. Durchmesser der als Kugeln angesehenen Körner (berechnet)		Oberfläche pro 1 g $AgBr$ (cm^2)	mg $AgBr$ pro cm^2	Kornanzahl pro cm^2 der normalen Emulsion
	r	d			
$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	$0{,}21\,\mu$	$0{,}4\,\mu$	$2{,}3 \cdot 10^4$	1,29	$5{,}2 \cdot 10^9$

Zahlentafel III.

Korndaten für V_{15}.

Mittlere Kornmasse: $1{,}35 \cdot 10^{-12}$ g; $AgBr$ pro cm^2: 1,30 mg; Kornanzahl pro cm^2: $1{,}0 \cdot 10^9$.

Korngrößen — Klasse — d in μ		Prozent Körner p	Kornmasse berechnet als	Kornmasse m (g)	$m \cdot p$	Oberflächen (O) pro Korn cm^2	$O \cdot p$
Klasse	mittlerer d						
0,25 — 0,45	0,35	23	Kugeln	$0{,}15 \cdot 10^{-12}$	$3{,}5 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$92 \cdot 10^{-9}$
0,45 — 0,95	0,70	45	Platten (Zylinder) mit	1,0	45	17	765
0,95 — 1,25	1,10	21	Höhen entsprechend	2,7	57	35	735
1,25 — 1,75	1,50	6,5	Abb. 10	5,1	33	57	370
1,75 — 1,85	1,80	4,5		7,5	34	76	340
					$172{,}5 \cdot 10^{-12}$ g*)		$2302 \cdot 10^{-9}$ $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm^2**)

Oberfläche pro 1 g $AgBr$: $1{,}7 \cdot 10^4$ cm^2.

*) Pro 100 Körner, gegen $1{,}35 \cdot 10^{-12}$ g der gemessenen mittleren Kornmasse.
**) Pro 100 Körner mit $1{,}35 \cdot 10^{-10}$ g $AgBr$.

Zahlentafel IV.

Korndaten für V_{95}.

Mittlere Kornmasse: $7{,}4 \cdot 10^{-12}$ g; $AgBr$ pro cm^2: 1,30 mg; Kornzahl pro cm^2: $0{,}17 \cdot 10^9$.

Korngrößen — Klasse — d in μ		Prozent Körner p	Kornmasse berechnet als	Kornmasse g (m)	$m \cdot p$	Oberflächen (O) pro Korn cm^2	$O \cdot p$
Klasse	mittlerer d						
0,2 — 0,6	0,4	18	Kugeln	$0{,}2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$0{,}9 \cdot 10^{-7}$
0,6 — 1,1	0,8	31	Zylinder mit	1,4	44	21	6,5
1,0 — 2,2	1,6	27	Höhen entsprechend	5,8	156	63	17,0
2,2 — 2,6	2,4	13	Abb. 10	13,4	175	127	16,5
2,6 — 3,8	3,2	6,5		25,0	163	207	13,5
3,8 — 4,2	4,0	4,5		38,0	171	310	14,0
					$713 \cdot 10^{-12}$ g*)		$68{,}4 \cdot 10^{-7}$ $6{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm^2**)

Oberfläche pro 1 g $AgBr$: $0{,}9 \cdot 10^4$ cm^2.

*) Pro 100 Körner, gegen $7{,}4 \cdot 10^{-12}$ g der gemessenen mittleren Kornmasse.
**) Pro 100 Körner mit $7{,}4 \cdot 10^{-10}$ g $AgBr$.

Es ergibt sich also, daß die Oberflächen gleicher Gewichtsmengen von $AgBr$ (wie sie auf den verschiedenen Platten mit möglichster Annäherung vorhanden waren: 1,3 mg/cm^2) bei den einzelnen Emulsionen in den folgenden Verhältnissen stehen:

$$V_{85.8} : V_2 : V_{15} : V_{95} : V_{95.8} = 1 : 0{,}49 : 0{,}36 : 0{,}19 : 0{,}15 .$$

Zahlentafel V.

Korndaten für $V_{95\,8}$. — Mittlere Kornmasse: $3{,}3 \cdot 10^{-11}$ g; *AgBr* pro cm²: 1,4 mg; Kornzahl: $0{,}04_3 \cdot 10^9$.

(Es fallen „dunkle" Körner auf, u. zw. 15 Proz. i. M. mit 3,1 μ Durchmesser. Diese werden bei den 31 Proz. der 3,1-μ-Körner als Kugeln in Rechnung gesetzt).

Korngrößen — Klasse — d in μ		Prozent Körner	Kornmasse berechnet als	Kornmasse g (m)	$m \cdot p$	Oberflächen (O) pro Korn cm²	$O \cdot p$
Klasse	mittlerer d	p					
1,3 — 1,9	1,6	14	Zylinder	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$	$80 \cdot 10^{-12}$	$630 \cdot 10^{-10}$	$88 \cdot 10^{-8}$
1,9 — 2,7	2,3	28	Zylinder 16 Proz.	12,1	340	1180	340
2,7 — 3,5	3,1	31	Zylinder 15 Proz.	23,3	360	1980	320
			Kugeln	65,0	980	3020	450
3,5 — 4,3	3,9	17	Zylinder mit Höhen entsprechend Abb. 10	35,7	605	3000	510
4,3 — 5,1	4,7	5		52,8	265	4200	210
5,1 — 5,9	5,5	4		74,5	300	5600	224
					$2930 \cdot 10^{-12}$		$2142 \cdot 10^{-8}$
					$2{,}9 \cdot 10^{-9}$ g*)		$2{,}1 \cdot 10^{-5}$cm²**)

Oberfläche pro 1 g *AgBr* $0{,}7 \cdot 10^4$ cm².

*) Pro 100 Körner, gegen $3{,}3 \cdot 10^{-11}$ g der gemessenen mittleren Kornmasse (ohne Berücksichtigung der dunklen Körner ergibt sich $2{,}3 \cdot 10^{-11}$ g). — **) Pro 100 Körner mit $3{,}0 \cdot 10^{-9}$ g *AgBr*.

Zahlentafel VI.

Korndaten für Emulsion $V_{65\,8}$ und DD-Film.

mg *AgBr* cm^{-2}	Kornzahl cm^{-2} (gemessen)	Mittlere Kornmasse berechnet aus Spalte 1 und 2 (g)	d (gemessen) μ	Kornmasse berechnet mit d (g)	Oberfläche pro 1 g *AgBr*, (Kugelform) berechnet aus Spalte 3 cm²
1,38	$4{,}6 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{-14}$	0,25	$4{,}2 \cdot 10^{-14}$	$4{,}7 \cdot 10^4$
DD-Film 1,14	$1{,}4 \cdot 10^9$	$8{,}2 \cdot 10^{-13}$	0,7 (0,3 — 1,1)	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6 \cdot 10^4$

Zahlentafel VII.

Verhältnisse Oberfläche: Inhalt (*AgBr*-Moleküle) für gleiche *AgBr*. Mengen (1 g) bei verschieden körnigen Emulsionen (V_2, V_{15}, V_{95}, $V_{95\,8}$ und Lippmann-Emulsion).

Emulsionsart	Oberfläche pro 1 g *AgBr* cm²	Anzahl der Oberflächen-Moleküle N	$\frac{3{,}2 \cdot 10^{21}\,*)}{N}$	Oberflächen-Moleküle in Proz.
V_2	$2{,}3 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^{18}$	$2{,}3 \cdot 10^2$	$0{,}4_3$
V_{15}	1,7	10,2	3,1	$0{,}3_2$
V_{95}	0,9	5,4	6,0	$0{,}1_7$
$V_{95\,8}$	0,7	4,2	7,6	$0{,}1_4$
L**)	32,0	192,0	0,17	6,0
$V_{65\,8}$	4,7	28,0	1,1	0,9

*) Entsprechend 1 g *AgBr*. **) Mittlere Kornmasse (Kugel): $1{,}0 \cdot 10^{-16}$ g

Anzahl Moleküle pro cm² Oktaederfläche eines *AgBr*-Kristalles: $6 \cdot 10^{14}$ (= Ionenbesetzung pro 1 cm² der 1,0,0-Fläche nach Wilsey).

Dieses Resultat ist auf den ersten Blick überraschend, da man viel größere Unterschiede bei so großen Unterschieden in der Massenverteilung erwartet. Es erklärt sich durch die verschiedene Form der Körner: die kleinen Körner haben die bezüglich des Verhältnisses Oberfläche/Masse ungünstigste Form, nämlich die Kugelform, während die großen Körner hierin als mit steigender Größe immer flacher werdende Platten immer günstigere Formen annehmen.

Mit Hilfe der gewonnenen Daten läßt sich jetzt der Anteil des an der Oberfläche der Körner gebildeten Silbers vom Gesamtsilber überschlagen. Nimmt man an, daß die Absorption des Lichtes und die Abscheidung des photolytisch gebildeten Silbers ohne bevorzugte Stellen bzw. gleichmäßig in Hinsicht auf Oberfläche und Inhalt erfolgt, so müssen die Zahlen der letzten Spalte der Zahlentafel VII auch zugleich dem prozentischen Anteil des Oberflächensilbers am gesamten photolytisch gebildeten Silber entsprechen.

4. Absorption der Versuchsschichten.

Um ungefähr beurteilen zu können, wie die Absorptionen der Versuchsemulsionen infolge der verschiedenen Dispersität des *AgBr* sich voneinander unterscheiden, wurden die Absorptionen von $V_{65\,a}$, V_2, V_{15}, V_{95} und $V_{95\,8}$ (bei gleicher Gußdicke von $1{,}3 \pm 0{,}1$ mg *AgBr*/cm²) aus Messungen der Durchlässigkeiten und Reflektionen der Schichten bei $\lambda = 436$ mμ ermittelt.

Die Messungen erfolgten mit der Ulbrichtschen Kugel und einem Sektorphotometer nach Brodhun. Die Meßanordnungen lassen die schematischen Abb. 11 und 12 erkennen[1]).

Die Messungen der Durchlässigkeiten erfolgten durch Vergleich mit der Durchlässigkeit einer Milchzellofolie, deren Durchlässigkeit für 436 mμ besonders ermittelt war. — Bei gut eingebrannter Quecksilberlampe wurde also zunächst vor die Öffnung der Kugel bei *a* eine Milchzellofolie von bekannter Durchlässigkeit geschaltet und die Helligkeit an der Kugel mit dem Sektorphotometer bei *b* gemessen. Darauf wurde die Milchzellofolie durch die zu messende Bromsilberschicht ersetzt und abermals die Helligkeit in der Kugel gemessen. Aus diesen Werten ergibt sich die Durchlässigkeit der Schicht. Die während der — möglichst schnell ausgeführten — Messung entstehende direkte Schwärzung verursachte einen Fehler von höchstens 2 bis 3 Proz.

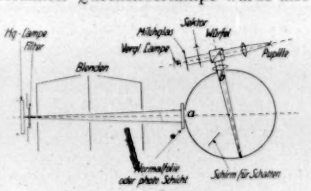


Abb. 11 (vgl. Text).

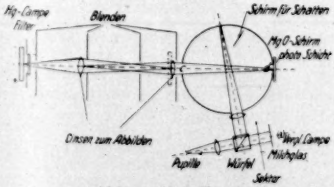


Abb. 12 (vgl. Text).

Die vorstehend beschriebene Meßmethode wurde an Stelle der direkten Methode (Kugel ohne zu messende Schicht verglichen mit Kugel plus vorgeschalteter Schicht) angewandt, um den Fehler auszuschalten, der durch die sehr verschiedene Helligkeitsverteilung in der Kugel bei der direkten Methode entsteht. Denn hier tritt das Licht einmal in gerichtetem Strahl und im andern Fall diffus in die Kugel, so daß infolge dieser gänzlich verschiedenen Beleuchtungsweise ein Vergleich der Helligkeiten in der Kugel fehlerhaft wird. Bei der angewandten Methode jedoch tritt das Licht in beiden Fällen in diffuser Form in die Kugel, so daß die Helligkeiten ohne Fehler verglichen werden können.

Bei der Messung der Reflektionen wurde die Lichtquelle durch die Öffnung *c* der Kugel auf der Kugelkappe *d* abgebildet. Diese Kugelkappe wird einmal gebildet durch eine *MgO*-Fläche und im anderen Fall durch die zu untersuchende Schicht. Das Reflektionsvermögen der *MgO*-Fläche war bekannt, so daß sich aus den mit dem Sektorphotometer gemessenen Helligkeiten in der Kugel das Reflektionsvermögen der *AgBr*-Schicht ermitteln läßt.

In Zahlentafel VIII sind die Durchlässigkeiten und Reflektionen sowie die hieraus berechneten Absorptionen der Versuchsschichten zusammengestellt. Man ersieht, daß nur relativ geringe Abweichungen der Absorptionen zu verzeichnen sind. Der auffallend hohe Wert für V_{15} könnte auf Gußschwankungen zurückgeführt werden. Für $V_{64\,a}$ dagegen ist eine etwa

Zahlentafel VIII.

Messung der Durchlässigkeiten, Reflektionen und Absorptionen der Versuchsschichten. (Kugel- und Sektorphotometer. $\lambda = 436$ mμ; 1,3 mg *AgBr* pro cm² Schicht.)

Emulsion	Durchlässigkeit in Proz.	Reflektion in Proz.	Absorption $100-(D+R)$ in Proz.
$V_{65\,a}$	9	54	37
V_2	12	46	42
V_{15}	13	36	51
V_{95}	27	29	44
$V_{95\,8}$	31	24	45

1) Diese Messungen wurden in dankenswerter Weise durch Herrn Kollegen Dziobek im Laboratorium für Photometrie der PTR. ausgeführt.

10 Proz. geringere Absorption infolge der hohen Reflektion anzunehmen.

Die in der vorstehenden Zahlentafel VIII verzeichneten Absorptionswerte entsprechen bekanntlich nicht dem vom $AgBr$ der Schichten absorbierten Licht[1]). Diese absoluten bzw. „effektiven" $AgBr$-Absorptionen, deren Bestimmung nur indirekt erfolgen kann, sollen hier auch nicht näher in Betracht gezogen werden. Es dürfte jedoch erlaubt sein, zumal das Verhältnis von $AgBr$: Gelatine in allen Emulsionen konstant ist, die effektiven Absorptionen den Gesamtabsorptionen proportional zu setzen und anzunehmen, daß auch die effektiven Absorptionen für V_2 bis $V_{95\,S}$ relativ zueinander bis auf einige Prozente konstant sind.

Zusammenfassung.

Es werden Beobachtungen über die Abhängigkeit des Kornwachstums in photographischen Emulsionen von der Digestionsdauer, dem KBr-Überschuß der Gelatinekonzentration und dem J-Gehalt gemacht.

Auf Grund dieser Versuche werden verschiedene Versuchsemulsionen hergestellt, welche ihre Verschiedenheit in der Korngröße (Kornmassen 1:100) nur durch die Digestionsdauer erhalten und sonst einheitlich nach einer einzigen, möglichst einfachen Vorschrift angesetzt werden. Durch Sedimentation wird außerdem eine äußerst grobkörnige und dabei möglichst gleichkörnige Emulsion erzielt. Man erhält auf diese Weise Emulsionen, welche bei feinem Korn keine merkliche Solarisation und bei grobem Korn sehr kräftige Solarisation zeigen. Solche Emulsionen geben also sehr gute Vergleichsobjekte für Untersuchungen über die Solarisation ab. — Außerdem wurde noch eine Emulsion mit vermindertem KBr-Überschuß (sehr feinkörnig) und die Agfa-DD-Emulsion in die Untersuchung mit einbezogen.

An den erwähnten Emulsionen wird bestimmt:

1. Die Korngrößenverteilung (Kornzahl pro cm² Schicht, mittlere Kornmasse, Durchmesser der Kornprojektionen, Oberfläche pro g $AgBr$ und [rechnungsmäßig] Verhältnisse Oberflächen/Gesamt-Ag).
2. Absorption und Reflektion der Schichten für $\lambda = 436\ m\mu$.
3. Der Einfluß der NO_2'-Konzentration auf die Solarisation.

1) Vgl. hierüber J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Phys. **20**, 299, 1923 bzw. die zusammenfassende Darstellung in: W. Meidinger, Grundlagen, loc. cit. S. 96ff.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1937.

(Eingegangen 27. Mai 1937.)

Axiale Einstellung des Wasserstoffatoms und des Heliumatomions durch elektrisches Feld und Strahlenstoß.

Von J. Stark.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Axiale Einstellung durch das elektrische Feld.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich aus dem magnetischen Verhalten von Supraleitern gefolgert, daß das Leitungselektron eine axiale Struktur besitzt, nämlich einen supraleitenden Ring darstellt, der um seine Figurenachse rotiert und darum in dieser ein magnetisches Moment hat. In einer anderen Mitteilung[2]) habe ich eine Vorstellung von der axialen Struktur des Wasserstoff- und des Heliumatoms entwickelt. Nach ihr hat die Achse des Elektrons im Wasserstoffatom für dessen strahlungslose Zustände bestimmte Lagen bzw. Präzessionsbewegungen in bezug auf die Achse des positiven Kerns; die zwei Elektronen des Heliumatoms haben in dessen strahlungslosen Zuständen in bezug auf die Achse des positiven Kerns ebenfalls ausgezeichnete Lagen ihrer Achsen und Präzessionsbewegungen und befinden sich auf den zwei Seiten des positiven Kerns einander gegenübergestellt. Auf Grund dieser Vorstellung habe ich Beobachtungen[3]) gedeutet, welche die Polarisation der Lichtemission der Kanalstrahlen und das Intensitätsverhältnis der von ihnen emittierten Serienlinien zum Gegenstand haben. Außer diesen Erscheinungen gibt es noch die in der vorliegenden Mitteilung behandelten Tatsachen, in denen sich die Axialität der Atomstruktur auswirkt.

Wie für das Wasserstoffatom schon lange bekannt ist, wirkt ein mäßig starkes elektrisches Feld so auf die Emission des Wasserstoffatoms ein, daß sowohl auf der kurzwelligen wie auf der langwelligen Seite seiner Serienlinien symmetrisch zu deren unbeeinflußter Lage neue Linien erscheinen. Diese Tatsache habe ich bereits früher[4]) in folgender Weise gedeutet. Das Wasserstoffatom erfährt im elektrischen Feld eine axiale Einstellung in bezug auf dessen Achse und zwar sind zwei Einstellungen möglich. Einmal kann sein Elektron auf der positiven

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 269, 1937.
2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 349, 1937.
3) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **38**, 357, 359, 360, 1937.
4) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 692—694, 1930.

Feldseite liegen und dann die langwelligen Komponenten seiner Serienlinien emittieren oder es kann das Elektron auf der negativen Feldseite liegen und dann die kurzwelligen Komponenten der Serienlinien emittieren. Gemäß der kürzlich von mir entwickelten Vorstellung über die Struktur des Wasserstoffatoms führt im zweiten Falle der Einstellung das Elektron seine Dreh- bzw. Präzessionsbewegungen auf der negativen Feldseite aus, im ersten Falle auf der positiven Feldseite.

Nach der angegebenen Vorstellung über die Struktur des Heliumatoms hat dessen positiv einwertiges Atomion die gleiche Struktur wie das neutrale Wasserstoffatom, nur mit dem Unterschied, daß seine Kernladung statt einer zwei Einheiten beträgt. Es ist darum zu erwarten, daß es wie das Wasserstoffatom zwei axiale Einstellungen im elektrischen Feld erfahren kann, eine, bei der sein Elektron auf der positiven Feldseite und eine, bei der es auf der negativen Feldseite seine Dreh- und Präzessionsbewegungen ausführt. Entsprechend diesen zwei axialen Einstellungen werden darum die Serienlinien des Heliumatomions durch ein elektrisches Feld in langwellige und kurzwellige Komponenten symmetrisch zu ihrer unbeeinflußten Lage aufgelöst werden. Daß dies in der Tat der Fall ist, haben Ishida, Hiyama und Kubota[1]) in einer wertvollen Untersuchung kürzlich für die He^+-Linien 4686, 3203 und 2733 gezeigt.

Die axiale Einstellung eines Atoms, insbesondere des Wasserstoffatoms, in einem übergelagerten elektrischen Feld, habe ich früher auf das Auftreten einer besonderen atomaxialen Drehkraft zurückgeführt. Wie ich unterdes erkannt habe, ist diese axiale Einstellung eine notwendige Folge aus der Axialität der Atomstruktur und aus der Ausstrahlung von elektromagnetischer Energie infolge der Beschleunigung durch die vom elektrischen Feld erzwungenen Präzessionsbewegungen; es erfolgt nämlich unter der Einwirkung des elektrischen Feldes so lange eine Änderung der elektromagnetischen Energie des Atoms und der von ihm eingeleiteten Präzessionsbewegungen, bis ein strahlungsloser Zustand für eine bestimmte axiale Einstellung des Atoms in bezug auf die Achse des elektrischen Feldes erreicht ist. Atome, die nicht die symmetrische Struktur des H-Atoms oder He^+-Atomions haben, werden im elektrischen Feld im allgemeinen nur in einer Richtung eingestellt, wie aus dem Effekt des elektrischen Feldes auf ihre Serienlinien zu folgern ist.

1) Y. Ishida, S. Hiyama und H. Kubota, Sc. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. **31**, 265, 1937.

2. Axiale Einstellung durch Strahlenstoß.

Wie ich an früherer Stelle[1]) dargelegt habe, hat die Begegnung eines bewegten Wasserstoff- oder Heliumatoms mit freien Elektronen zur Folge, daß nach der Begegnung das Elektron des Wasserstoffatoms oder das zunächst beteiligte Elektron des Heliumatoms überwiegend auf der Rückseite des Atoms, entgegengesetzt zur Geschwindigkeit des Atoms, erscheint. Auf diese Wirkung ist die Erscheinung der Polarisation der Lichtemission der Kanalstrahlenatome zurückzuführen. Wenn ein Kanalstrahlenatom auf ein anderes Atom stößt, so ist die Zahl der „Hüllenstöße" aus bekanntem Grunde sehr viel größer als die Zahl der „Kernstöße"; es wird also ein Elektron des Kanalstrahlatoms im allgemeinen mit einem Elektron des gestoßenen Atoms in Wechselwirkung treten und im allgemeinen, ebenso wie im Falle der Begegnung mit einem freien Elektron, überwiegend auf die Rückseite des stoßenden Kanalstrahlenatoms geschoben werden. Hierbei ist angenommen, daß das am Stoß beteiligte Elektron des Kanalstrahlenatoms von diesem nicht abgetrennt, sondern lediglich in einen energetisch höheren Zustand gehoben wird, so daß es nach dem Stoß beim Zurückfallen in einen energetisch tieferen strahlungslosen Zustand eine Serienlinie emittieren kann. Dieser Fall liegt vor bei Wasserstoffkanalstrahlen. Wenn sich also diese in einem Gas bewegen, so ist die Zahl der Atome, deren Elektronen auf ihrer Rückseite liegen, größer als die Zahl der Atome, deren Elektronen auf der Vorderseite liegen.

Wie bei den Wasserstoffkanalstrahlen, so überwiegt auch bei den Kanalstrahlen neutraler Heliumatome die Zahl derjenigen Kanalstrahlenatome, deren gehobene Elektronen auf ihrer Rückseite liegen. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Kanalstrahlen positiver Heliumatome. Wie bekannt ist, können Kanalstrahlen positiver Heliumionen für Spannungen unterhalb von ungefähr 20000 Volt nicht dadurch aus Kanalstrahlen neutraler Heliumatome entstehen, daß diese auf ruhende Gasatome stoßen, weil ihre Energie für ihre Ionisierung durch den Kanalstrahlenstoß nicht ausreicht. Darum beobachtet man an Heliumkanalstrahlen mäßiger Geschwindigkeit nicht die Emission der He^+-Linien 4686 usw. Wohl aber können neutrale Heliumatome durch den Stoß genügend schneller Kathodenstrahlen[2]) (mehr als 75 eV), z. B. in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes, erzeugt und dann sofort nach ihrem

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **38**, 354, 1937.
2) H. Rau, Würzburger Sitzungsber. 1914, S. 20–27; Ann. d. Phys. **73**, 271, 1924.

Stoß durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Bei diesem Stoß eines Kathodenstrahlelektrons auf ein Elektron des neutralen Heliumatoms wird das gestoßene Elektron in der Richtung des Kathodenstrahls auf der Rückseite des entstehenden Heliumions von diesem entfernt und abgetrennt, während das zweite, nicht unmittelbar von dem Stoß betroffene Elektron des Heliumions, überwiegend auf dessen Vorderseite liegen bleibt. Im Falle der Erzeugung der Heliumionen in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes und somit der Emission der He^+-Linien unter diesen Bedingungen ist also die Zahl der Heliumionen, deren angeregtes Elektron auf ihrer Vorderseite liegt, größer als die Zahl der Heliumionen, deren angeregtes Elektron auf ihrer Rückseite liegt, während bei den Wasserstoffkanalstrahlen gerade das Umgekehrte der Fall ist.

3. Überlagerung der axialen Einstellung durch Strahlenstoß und elektrisches Feld.

Wie schon bald nach der Entdeckung des elektrischen Feldes auf Spektrallinien festgestellt[1]) werden konnte, sind die langwelligen Komponenten der Wasserstofflinien intensiver als die kurzwelligen für den Fall, daß die Wasserstoffkanalstrahlen, wie z. B. in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes, in der Richtung des elektrischen Feldes verlaufen; dagegen sind die kurzwelligen Komponenten intensiver für den Fall, daß die Wasserstoffkanalstrahlen entgegen der Richtung des elektrischen Feldes laufen. Gemäß meinen Darlegungen an früherer Stelle[2]) erklärt sich diese Erscheinung aus der eben beschriebenen Wirkung des Kanalstrahlenstoßes, welcher im Falle der Wasserstoffkanalstrahlen die Wasserstoffelektronen überwiegend auf die Rückseite der Kanalstrahlenatome wirft.

Wenn, wie oben dargelegt ist, im Falle der Heliumionenstrahlen in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes umgekehrt die Mehrzahl der an den Heliumatomionen verbliebenen Elektronen nach dem Kathodenstrahlenstoß auf der Vorderseite der Heliumatomionen (negative Feldseite) liegt, dann muß in diesem Falle die Intensität der kurzwelligen Komponenten der He^+-Linien größer als diejenige der langwelligen Komponenten sein, also gerade umgekehrt wie im Falle des Wasserstoffs. Diese Folgerung wird durch die bereits erwähnten Beobachtungen von Ishida, Hiyama und Kubota bei den drei He^+-Linien 4686, 3203 und 2733 sowohl für die p- wie für die s-Komponenten bestätigt.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1937.

(Eingegangen 15. Juni 1937.)

1) J. Stark, Berl. Ber. **47**, 932, 1913; Naturwissenschaften **2**, 145, 1914; H. Wilsar, Gött. Nachr. 1914; J. Stark und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1006, 1914; H. Lunelund, Ann. d. Phys. **45**, 517, 1914.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 706, 1930.

Dielektrische Verluste in Abhängigkeit von Konstitution und Größe der Moleküle bei Ketonen.

Von Werner Holzmüller.

1. Aufgabe.

Polare Flüssigkeiten zeigen im hochfrequenten Wechselfeld eine ihnen eigentümliche anomale Dispersion und damit verbundene Absorption. Wir beobachten eine meßbare Erwärmung des Dielektrikums, eine zusätzliche Dämpfung in Schwingungskreisen, eine Phasenverschiebung zwischen Polarisation und Feldstärke und endlich den Übergang von der statischen Dielektrizitätskonstante zur optischen. Die Dipoltheorie von Debye erklärt nicht nur diese Erscheinungen, sondern versucht darüber hinaus auf Grund dieser Experimente unsere Vorstellungen über Größe der Moleküle und deren Bewegungsfreiheit zu erweitern (1). Indem wir die Bewegung der Moleküle modellmäßig mit derjenigen makroskopischer Gebilde vergleichen, können wir Folgerungen über Größe und Form der Molekel und über Einflüsse des unpolaren Lösungsmittels ziehen. Allen diesen Vergleichen haftet natürlich ein gewisser Grad von Unvollkommenheit an. Abweichungen, zwischen gemessenen Leitfähigkeitseffekten und den auf Grund einfacher Annahmen über Zähigkeit des Lösungsmittels und Größe des Moleküls errechneten, lassen erkennen, daß die wirklichen Verhältnisse im allgemeinen komplizierter sind. Es besteht deshalb die Aufgabe, das zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial wesentlich zu erweitern, dabei die Genauigkeit der Ergebnisse untereinander und in bezug auf andere physikalische Größen zu steigern, um dann vielleicht bessere Angaben über Größe und Struktur der Moleküle und der Einwirkung des Lösungsmittels zu erhalten. Als geeignete Substanzen erwiesen sich aliphatische und zyklische Ketone in unpolaren Lösungsmitteln.

Die Experimente erfolgen durch Messung der in einem Kondensator bei anliegender Hochfrequenzspannung auftretenden Erwärmung, eine Methode, die bisher von Harms (2),

Malsch (3) und Martin (4) erfolgreich angewendet wurde.

Haben wir einen Kondensator mit der Leerkapazität C und einem Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, dann wird die in dem Kondensator auftretende Verlustleistung in Watt gegeben durch die Beziehung:

$$W = \frac{U^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon'' \cdot C}{2}. \qquad (1)$$

Hierbei sind C die Leerkapazität in Farad, U die Scheitelspannung in Volt und ω die Kreisfrequenz. Für ε'' gilt nach Debye (5) die Formel:

$$\varepsilon'' = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varrho_{12} \cdot N \cdot f_1 \cdot \mu^2 \cdot \omega \cdot \tau \cdot (\varepsilon_{12} + 2)^2}{27 \cdot M_{12} \cdot k \cdot T}. \qquad (2)$$

Dabei bedeuten ϱ_{12} das spezifische Gewicht der Lösung, ε_{12} die DK. der Lösung, f_1 die Konzentration (Anzahl der Mole gelöster Substanz durch Summe der Mole Lösungsmittel und Dipolsubstanz), μ das Dipolmoment, M_{12} das Molekulargewicht der Lösung definiert durch den Ansatz $M_{12} = \frac{A \cdot M_1 + B \cdot M_2}{A + B}$, wenn A die Anzahl der Mole Dipolsubstanz und B diejenige des Lösungsmittels im Liter ist, N die Loschmidtsche Zahl $6{,}06 \cdot 10^{23}$, k die Boltzmannkonstante $1{,}37 \cdot 10^{-16}$, T die absolute Temperatur und τ die Relaxationszeit. Die Gleichung (2) gilt bei den Voraussetzungen, daß ε'' klein gegen ε' und $\omega\tau$ klein gegen 1, bei allen Konzentrationen, für die das Mosottische Gesetz als richtig angenommen werden kann. Die Größe τ soll phänomenologisch als eine Stoffkonstante betrachtet werden, die wesentlich von Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängt, und deren Deutung sich auf Grund von Reibungsvorgängen als zweckmäßig erwiesen hat. Setzen wir noch, indem wir beachten, daß A und B für 1000 ccm Lösung gelten

$$f_1 = \frac{A}{A + B},$$

$$M_{12} = \frac{A \cdot M_1 + B \cdot M_2}{A + B}$$

und

$$\varrho_{12} = \frac{A \cdot M_1 + B \cdot M_2}{1000}$$

in Gleichung (2) ein, so ergibt sich aus Gleichung (1) und Gleichung (2) die Beziehung

$$W = \frac{2 \cdot \pi \cdot C \cdot U^2 \cdot \omega^2 \cdot \mu^2 \cdot \tau \cdot (\varepsilon_{12} + 2)^2 \cdot N \cdot A}{27\, kT \cdot 1000}. \qquad (3)$$

Zeichnen wir W als Funktion von A und betrachten die Kurve für den Fall unendlicher Verdünnung, so gilt, wenn mit ε_2 die DK. des Lösungsmittels und mit $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ der Richtungstangens im Nullpunkt bezeichnet wird, die Formel:

$$\tau = \frac{27 \cdot kT \cdot 1000 \cdot \left(\frac{dW}{dA}\right)_0}{C \cdot U^2 \cdot \omega^2 \cdot 2\pi \cdot \mu^2 \cdot (\varepsilon_2 + 2)^2 \cdot N}. \qquad (4)$$

Messungen der Relaxationszeit einer Dipolsubstanz bei einer bestimmten Temperatur, in einem bestimmten Lösungsmittel lassen sich durchführen durch Bestimmung der Größe $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$, wenn andererseits die Größen C, U, ω, ε_2, μ und T bekannt sind.

2. Apparatur.

Die Messung der durch Hochfrequenzverluste erzielten Erwärmung erfolgte durch Bestimmung der Steiggeschwindigkeit der Flüssigkeit in der Kapillare des als Thermometer ausgebildeten Meßkondensators. Benutzt wurde im wesentlichen die von Martin entwickelte Meßanordnung. Eine ausführliche Beschreibung finden wir in der Arbeit von Martin (4), deshalb sollen hier nur die von mir vorgenommenen Änderungen beschrieben werden. Da die bisher erzielte Empfindlichkeit bei den teilweise sehr kleinen Hochfrequenzerwärmungen nicht genügte, war eine Verbesserung der Apparatur notwendig. Die Genauigkeit mit der ursprünglichen Anordnung wurde beeinträchtigt durch Erwärmungen hervorgerufen vom Ohmschen Widerstand der Zuleitung zum Meßkondensator, von Hochfrequenzverlusten im Glas und endlich durch Wärmeleitung nach außen während der Messung selbst. Es gelang durch Neukonstruktion des Meßkondensators die Fehler beträchtlich zu vermindern. Versuche, Teile dieses Gefäßes aus Calit bzw. Frequenta herzustellen, waren wegen der komplizierten Form des Verlustkondensators und wegen der damals noch bestehenden Schwierigkeiten, Metalldurchführungen flüssigkeitsdicht und mit geringem Ohmschen Widerstand in diese Materialien einzubrennen, zum Scheitern verurteilt. Es wurden deshalb Teile des Gefäßes aus Minosglas oder Bleiglas, das in seinem dielektrischen Verhalten, wie Messungen von Rohde und Schlegelmilch (6) ergeben haben, dem Minosglas am nächsten kommt, hergestellt. Diese Gläser ließen sich leicht mit Platin und auch mit Normalglas verschmelzen, so daß die Konstruktion eines verlustarmen Gefäßes möglich war (Fig. 1). Als Spannungszuführung dienten zwei Kupferröhrchen von 4 mm Außendurchmesser und 0,1 mm

Wandstärke. Diese Röhrchen haben wegen des Skineffektes denselben Ohmschen Widerstand wie 4 mm starke Massivdrähte, die Wärmeableitung nach außen ist natürlich gegenüber vollen Drähten erheblich vermindert.

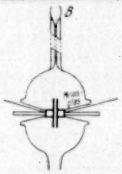


Fig. 1. Meßgefäß.

Wie sich mit Benzol oder anderen unpolaren Flüssigkeiten als Dielektrikum feststellen ließ, sind die durch Ohmschen Widerstand und Glasverluste bedingten Erwärmungen verglichen mit dem früheren Gefäß um 75 Proz. zurückgegangen. Natürlich ist auch jetzt eine Beachtung dieser Effekte notwendig.

Außer der Meßkapillare befindet sich an dem Kondensator eine zweite Öffnung, die zur Füllung dient und mit einem besonderen Quecksilberverschluß abgedichtet ist. Fig. 2 zeigt, daß

Fig. 2. Meßgefäß (Seitenansicht).

an dem Meßkondensator zunächst ein U-Rohr und an dasselbe im Punkt P eine weitere Kapillare angeschmolzen ist. Durch Ausschleifen ließ sich ein sprunghafter Übergang im Punkt P erreichen. Dieses U-Rohr ist bis zum Punkt P mit Quecksilber gefüllt. Wegen der Kapillardepression des Quecksilbers ist ein Überdruck von etwa 15 mm Hg notwendig, um das Quecksilber in die Kapillare zu treiben. Da in diese Verschlußkapillare während der Messung ein unten plangeschliffener Chromnickeldraht von oben aus bis zum Punkt P eingeführt wurde, arbeitete der Verschluß einwandfrei, auch wenn die Flüssigkeit in der Meßkapillare um 20 cm anstieg. Die Steighöhe in der Meßkapillare ließ sich beliebig einstellen, indem die Flüssigkeit bis in den kleinen Behälter B (Fig. 1) hochgesaugt wurde, und sich dann mit einer Pipette kleine Mengen Lösung hinzu- oder herausbringen ließen. Die Füllung des Gefäßes durch die Kapillare K erfolgte genügend schnell, so daß die Konzentration dabei wegen der Verdunstung in V nicht merklich geändert wurde.

Um die Meßresultate nicht nur untereinander zu vergleichen, sondern auch deren absolute Genauigkeit zu verbessern, galt es, eine größere Genauigkeit bei der Bestimmung der Spannung U anzustreben. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

1. Alle hochfrequenten Wechselstrom führenden Leitungen sind so kurz wie nur eben möglich zu verlegen. Bei $\omega = 5 \cdot 10^8$ Schwingungen/2π Sekunden bedeutet jeder cm Leitung, auf Grund der Messungen von Küpfmüller (7) einen induktiven Widerstand von 1–2 Ω berechnet für den geraden Leiter von etwa 0,8 mm Stärke.
2. Selbst kleine Kapazitäten, wie z. B. die unvermeidliche Kapazität einer Drossel, stellen unkontrollierbare Nebenschlüsse dar.
3. Jede Unsymmetrie im Aufbau bedingt erhebliche Fehler.

Folgende Schaltung wurde verwendet. Diese Röhrenvoltmeterschaltung weicht von der von Rohde (8) und Martin angegebenen ab, da hier keine Drosseln verwendet werden, an Punkten, die gegenüber Erde eine erhebliche Wechselspannung führen und dabei der Aufbau streng symmetrisch ist. LC stellt den aus Meßkondensator und Spule bestehenden Resonanzkreis dar, der durch einen veränderlichen symmetrisch gebauten Kondensator abgestimmt werden kann.

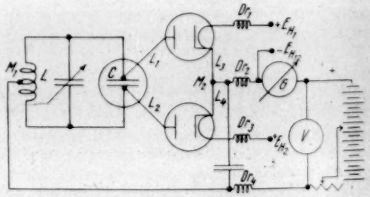


Fig. 3. Röhrenvoltmeter. Schaltbild.

Schwingt dieser Kreis, dann wird an den Kondensatorplatten, gegenüber einem Punkt M_1 (in der Mitte der Induktivität) eine Spannung $E = E_0 \cos \omega t$ oder für die andere Platte $E = -E_0 \cos \omega t$ auftreten. Es gilt nun diese Spannung zu ermitteln. Das geschieht praktisch leistungslos durch zwei, parallel zum Meßkreis angeordnete Dioden. Ist die Kapazität der Röhren genau gleich groß, dann wird ein Punkt M_2 existieren, der wegen der Kompensationsspannung E_0 gegenüber M_1 immer die gleiche

Spannung $+E_0$ hat. Da diese Bedingung nur annähernd erfüllt sein kann, wird durch die Leitung M_1M_2, die in Wirklichkeit sehr kurz und symmetrisch angeordnet ist, ein kleiner Wechselstrom fließen, dessen Spannungsabfall in M_1M_2 gegenüber dem Spannungsabfall in den Röhren vernachlässigt werden kann. Die Kathoden der Röhren haben nur, wenn die Wechselspannung an dem Meßkondensator ihren Maximalwert erreicht, die Möglichkeit einen Elektronenstrom zu emittieren. Dieser wird durch das Nullinstrument G angezeigt.

Soll das Röhrenvoltmeter die Scheitelspannung genau messen, dann muß der induktive und Ohmsche Widerstand der Leitungen L_1, L_2, L_3 und L_4 gegenüber dem kapazitiven Widerstand der Röhren sehr klein sein. Die Leitungen L_1 und L_3 (bzw. L_2 und L_4) sind zusammen etwa 10 cm lang und haben demnach einen induktiven Widerstand von etwa 20 Ω. Die Kapazität der Röhren ist 1 cm, ihr kapazitiver Widerstand bei der verwendeten Wellenlänge etwa 2000 Ω. Wir messen also wegen der unvermeidlichen Kapazität der Röhren und des induktiven Widerstandes der Zuleitungen die Spannung um 1 Proz. zu hoch. Die Drosseln Dr_1, Dr_2, Dr_3, Dr_4 verhindern nur eine Antennenwirkung der durch die Abschirmung nach außen gelangenden Leitungen und das Auftreten von vagabundierenden Hochfrequenzströmen. An keiner dieser Drosseln liegt eine nennenswerte Hochfrequenzspannung.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Wahl der Elektronenröhren gelegt. Verlangt wird eine kleine Kapazität zwischen Anode und Kathode, um einen großen kapazitiven Widerstand zu erzielen. Es soll aber auch der räumliche Abstand Anode Kathode klein sein, da bei einer Meßgenauigkeit von einem Prozent nur während des 50. Teiles der Periode die Anode positiv gegenüber der Kathode ist. Bei einem großen Abstand der beiden Elektroden ist eine erhebliche Spannung notwendig, um die Elektronen in dieser kurzen Zeit so zu beschleunigen, daß sie zur Anode gelangen. Beträgt der Abstand beispielsweise 4 mm, dann wird das Röhrenvoltmeter, wie man leicht aus Masse und Ladung der Elektronen berechnet, um 10 Volt falsch messen. Da bei den verwendeten Röhren der Abstand nur 1 mm betrug, wird der durch die Elektronenlaufzeiten sich ergebende Fehler nicht größer als 1 Volt sein. Um eine Erwärmung des Meßkondensators durch die Röhren und damit lange Wartezeiten vor den Messungen zu vermeiden, durfte die Heizleistung in den Dioden nicht erheblich sein. All diese Forderungen erfüllten Spezialröhren, die uns zur Verfügung gestellt wurden. Obgleich die Röhren indirekt geheizt sind, um ein vom Heizspannungsabfall unabhängiges Kathodenpotential zu erreichen, beträgt die Heizleistung nur 0,750 Watt.

Berücksichtigt man bei der Spannungsmessung noch folgende Fehlerquellen, dann ist der auftretende mittlere Fehler im Absolutwert etwa 1 Proz. groß.

Die Messung der Spannung erfolgte nicht direkt an den Kondensatorplatten, da die Zuleitungen zum Röhrenvoltmeter 1 cm von den Platten entfernt mit den Kupferröhrchen verlötet sind. Bei einem kapazitiven Blindstrom von 0,8 A im Resonanzkreis messen wir die Spannung um 2,5 Volt zu niedrig.

Da am Nullinstrument dauernd ein Ausschlag von $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ A beobachtet wurde, beträgt der Anodenstrom in den Spannungsspitzen etwa $4 \cdot 10^{-4}$ A. Wir müssen deshalb zur gemessenen Kompensationsspannung auf Grund der Röhrencharakteristik 1,5 Volt addieren.

Durch Abschalten der Heizung je einer Röhre läßt sich prüfen, ob der Aufbau vollständig symmetrisch ist, und beide Röhren jeweils den Scheitelwert der Spannung gegen den Punkt M_1 messen. Das ist weitgehend der Fall; Messungen zeigten, daß bei 109 Volt Spannung, erhalten mit beiden Röhren, die eine 109, die andere 107 Volt zeigte.

Die Kapazität der Leitungen L_1 und L_2 gegenüber der Abschirmung der Apparatur, die zur Vermeidung von Wirbelströmen aus einseitig verlöteten Kupferbändern besteht, ließ sich so klein halten, daß hierdurch kein merklicher Meßfehler entsteht.

Es liegen also, wenn wir alle Fehler abschätzen und berücksichtigen, 111 Volt Spitzenspannung zwischen Kondensatorplatten und M_1, während die Kompensationsspannung nur 109 Volt bei allen Messungen betrug. Für unsere Rechnung ist nicht die Spannung zwischen Kondensatorplatte und M_1 maßgebend, sondern die Scheitelspannung U, die bei allen Messungen auf $2 \cdot 111 = 222$ Volt $\pm$ 1 Proz. konstant gehalten wurde. (U = Spannung zwischen den Platten.)

Ohne Änderung wurden verwendet der Holborn-Gegentaktsender, dessen Frequenzkonstanz laufend mit einem empfindlichen Wellenmesser geprüft wurde und ein lose gekoppelter abstimmbarer Zwischenkreis. Dieser und auch der Meßkreis wurden verbessert, indem sämtliche Hartgummi- und Pertinaxteile durch verlustfreie Isolierstoffe, besonders durch Trolitul ersetzt wurden. Diese Maßnahme hatte ohne festere Kopplung und ohne Erhöhung der Senderleistung die doppelte Spannung und damit vierfache Leistung am Meßkreis gegenüber den ursprünglichen Werten zur Folge, ein Umstand, der sich bei den kleinsten Hochfrequenzleitfähigkeiten als besonders günstig erwies.

Die Einstellung gleicher Spannung am Meßkreis und die Ausgleichung kleinster Senderschwankungen während der Messung selbst erfolgte durch einen kleinen Widerstand im Heizkreis des Senders. Durch Abschalten des Zwischenkreises während der Meßpausen wurde der Meßkreis vom Sender getrennt. Eine Hochfrequenzspannung von 10 Volt, die bei abgeschaltetem Zwischenkreis am Meßkreis festgestellt wurde, kann vernachlässigt werden. Die Hochfrequenzverluste, die durch diese 10 Volt hervorgerufen werden, verhalten sich wegen der dem Quadrat der Spannung proportionalen Erwärmung wie 1 : 500 gegenüber denjenigen bei 222 Volt.

3. Behandlung der verwendeten Chemikalien.

Von Wichtigkeit für alle Messungen ist die Reinheit der benutzten Präparate. Die Reinigungsmethoden waren für die einzelnen Ketone verschieden. Die Stoffe Azeton, Diäthylketon, Methylpropylketon und *Di-n*-propylketon wurden nach den Angaben von Wolf (9) behandelt.

Azeton (Kahlbaum, pro Analysi) wurde einige Stunden über Kaliumpermanganat gekocht, mit Kalium und Natriumkarbonat behandelt und schließlich zweimal destilliert.

Diäthylketon (Fränkel und Landau reinst) wurde mit Kaliumpermanganat behandelt, über Kaliumkarbonat getrocknet und zweimal destilliert.

Methylpropylketon (Schuchardt). Die Reinigung erfolgte über die Bisulfitverbindung. Nach Auswaschen mit wenig Wasser ließ sich diese durch Kochen mit Natriumkarbonat bei Verwendung eines Rückflußkühlers leicht wieder spalten. An die Trocknung über Pottasche schloß sich noch eine zweimalige Destillation an. Nur 35 Proz. des Ausgangsmaterials waren brauchbar.

Di-n-propylketon (Fränkel und Landau). Die Säuberung beschränkte sich auf Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung, Trocknung über Pottasche und doppelte Destillation.

Das *Di-iso*-propylketon wurde am Chemischen Institut der Universität Leipzig durch Überleiten der Dämpfe der Isobuttersäure bei 440° über Thoriumoxyd von mir selbst dargestellt. Für die Unterstützung bei der Darstellung dieses Ketons sei Herrn Prof. Dr. Helferich auch an dieser Stelle noch vielmals gedankt. Die Ausbeute war bei zweimaligem Überleiten etwa 90 Proz. Die Reinigung über das Semikarbazon erwies sich als zweckmäßig. Das nach 12 Stunden auskristallisierende Semikarbazon wurde nach doppelter Umkristallisation mit Alkohol wieder in das Keton zurückverwandelt durch Behandlung mit Phtalsäure und Überleiten von Wasserdampf. Der Schmelzpunkt des Semikarbazons betrug 151° in guter Übereinstimmung mit den Angaben im Beilstein (10). Das Keton wurde schließlich über Natriumsulfat getrocknet und noch einmal destilliert.

Pinakolin (Schuchardt reinst). Eine Reinigung mit Kaliumpermanganat erwies sich als nicht zweckmäßig, da sehr leicht hierbei eine teilweise Oxydation eintritt (11). Das Pinakolin wurde nach Angaben von Delange (12) mit Quecksilberoxyd und Schwefelsäure gekocht, vom Niederschlag getrennt und nach der Trocknung über Kaliumkarbonat zweimal destilliert.

Methylnonylketon (Schuchardt). Nach einer Vakuumdestillation erfolgte die Reinigung über das Semikarbazon (Schmelzpunkt 121°). Dasselbe wurde, nachdem es durch Auswaschen und Umkristallisieren mit Alkohol gesäubert war, durch Phtalsäure und Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das Keton zurückverwandelt. Eine weitere Destillation bei 20 mm Druck schloß sich nach der Trocknung über Pottasche an.

Das *n*-Capron wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Meerwein, Marburg, in genügender Reinheit dargestellt. Durch Ausfrieren und doppeltes Destillieren im Vakuum wurde dasselbe schon in Marburg gereinigt.

Cyklohexanon (Kahlbaum reinst). Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Destillation. Zur Prüfung der Sauberkeit wurden einige Gramm der Semikarbazonverbindung hergestellt. Der Schmelzpunkt von 166° erwies sich in vollständiger Übereinstimmung mit den Angaben von Zelinsky (13).

Cyklopentanon (Schuchardt). Nach der Umwandlung in die Bisulfitverbindung und Trennung derselben durch Kochen mit Natriumkarbonat, wurde das Cyklopentanon durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Önanthaldehyd (Schuchardt puriss). Eine Reinigung über die Bisulfitverbindung erwies sich als unzweckmäßig, da bei der Trennung derselben sich das entstehende Aldehyd teilweise polymerisierte. Es wurde deshalb das Ausgangsmaterial durch wiederholte Destillation in der Kolonne gereinigt.

Benzophenon (Kahlbaum, Schmelzpunkt 48°) wurde durch Ausfrieren und Destillation bei 9 mm Druck gereinigt (Siedepunkt etwa 170°).

Die Lösungsmittel Benzol (Kahlbaum, pro Analysi) und Hexan (Kahlbaum) erwiesen sich als einwandfrei, so daß nur das Hexan nochmals destilliert wurde (Siedepunkt 67,5°–68,5°).

4. Meßergebnisse und mögliche Fehler.

Wollen wir nun die Relaxationszeiten dieser Ketone bei gegebener Temperatur in verdünnten Lösungen ermitteln, so ist, wie Gleichung (4) zeigte, außer der Größe $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ die Kenntnis von $U, \omega, C, \varepsilon_2, T, \mu, k$ und N erforderlich.

Die Spannung U betrug bei allen Messungen 222 Volt $\pm$ 1,5 Proz. ω ergibt sich zu $4{,}99 \cdot 10^8$, einer Wellenlänge von 3,78 m entsprechend.

Die Kapazität des Meßkondensators ist $C = 2{,}60 \cdot 10^{-12}$ Farad. Dieser Wert wurde sowohl durch Berechnung der Kapazität nach der bekannten Formel für einen Plattenkondensator mit 3,308 qcm Oberfläche und 0,151 cm Plattenabstand bei Berücksichtigung der Randstreuung nach Kirchhoff, als auch durch Messung mit der von H. Müller (14) entwickelten Apparatur bestimmt. Der Kondensator wurde einmal mit Luft, ein zweites Mal mit Benzol, dessen DK. bekannt ist, gemessen, um die durch die Zuleitungen bedingten Fehler zu eliminieren.

Die Dielektrizitätskonstante ε_2 für Benzol bei 24° ist 2,260, für Hexan 1,877.

Das Dipolmoment μ wurde mit großer Genauigkeit für die meisten Ketone von Wolf (9), (15) bestimmt. Es beträgt für die normalen Ketone $2{,}74 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$. Durch Messung von Dielektrizitätskonstante der einzelnen Lösung und des Brechungsindex der reinen Substanz lassen sich Polarisierbarkeit und Dipolmoment nachprüfen. Wir erhielten für μ Werte, die maximal um 0,08 von den Ergebnissen von Wolf abwichen. Es wurden deshalb diese Werte benutzt mit Ausnahme von Cyklohexanon, für das wir $2{,}95 \cdot 10^{-18}$ fanden. Weiterhin ergaben sich für μ bei Cyklopentanon $2{,}92 \cdot 10^{-18}$ [$3{,}00 \cdot 10^{-18}$ Donle (16)], Önanthaldehyd $2{,}50 \cdot 10^{-18}$, Benzophenon $2{,}98 \cdot 10^{-18}$ und Diisopropylketon $2{,}80 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Sämtliche Messungen wurden ausgeführt bei einer Zimmertemperatur von 24,1°, die sich durch selbsttätige elektrische Heizung über Toluolregler und Spezialrelais und im Hochsommer durch automatische Kühlung auf 0,1° konstant halten ließ. Dabei wurden eine Anzahl Eisblöcke so angeordnet, daß diese leicht von einem Luftstrom umspült werden konnten. Dieser Luftstrom wurde durch einen Ventilator erzeugt, der mit einem Toluolregler und Relais gekoppelt war und die Luft immer dann über das Eis blies, wenn die Temperatur über den vorgeschriebenen Wert anstieg. An der Meßzelle selbst herrschte eine Temperatur von 24,8°. Eine geringe zusätzliche Erwärmung durch die unmittelbar benachbarten Röhren des Röhrenvoltmeters war die Ursache für diese Temperaturerhöhung.

Bei der Bestimmung der Größe $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$, die durch Auswertung einer Anzahl Meßpunkte, aufgenommen bei verschiedenen Konzentrationen, erfolgt, sind die Temperaturänderungen zu berücksichtigen, die durch Ohmschen Widerstand, Glasverluste und Wärmeableitung während der Messung entstehen. Bei jeder Messung ist zunächst die durch allmähliche Abkühlung von der vorhergehenden Messung her und durch kleine Temperaturschwankungen sich ergebende Volumenänderung der Flüssigkeit zu berücksichtigen. Das geschieht durch Beobachtung der Steig- bzw. Fallgeschwindigkeit des Meniskus der Flüssigkeit in der Meßkapillare vor dem Einschalten der Hochfrequenz. Die eigentliche Messung erfolgt 50 Sekunden nach dem Einschalten des Zwischenkreises, da sich erst eine konstante Steiggeschwindigkeit einstellen muß, und erstreckt sich dann auf eine Meßzeit von 30 bis 40 Sekunden. Von jeder Lösung werden 4 bis 7 Messungen in Abständen von je 20 Minuten durchgeführt, mit der Absicht, den Fehler der einzelnen Messung herabzudrücken und die durchschnittliche Schwankung zu bestimmen.

Die Ablesungen mittels Fernrohr ergeben Steighöhen Δh/min und diese sind auf Grund der Beziehung

$$Q = \frac{c \cdot \varrho \cdot \Delta h \cdot r^2 \cdot \pi}{\alpha} \qquad (5)$$

in die von der Flüssigkeit in der Minute absorbierte Wärme in cal umzurechnen. In Gleichung (5) ist c die spezifische Wärme, ϱ das spezifische Gewicht und α der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit. Der Radius r beträgt 0,01518 cm. Wir finden den Faktor $\frac{c \cdot \varrho}{\alpha}$ durch Bestimmung der Volumenvergrößerung, wenn wir einer bestimmten Flüssigkeitsmenge eine bekannte elektrische Energie zuführen. Unverändert wurde zu dieser Bestimmung die Anordnung von Martin benutzt, die in dessen Arbeit (4) ausführlich beschrieben ist. Eine Verbesserung der Genauigkeit für $\frac{c \cdot \varrho}{\alpha}$ ließ sich auch hier erreichen, indem nach der weiter unten beschriebenen Methode die Wärmemenge bestimmt und mit berücksichtigt wird, die während der Messung durch Wärmeleitung aus dem Kalorimeter nach außen abfließt.

Von den mit Hilfe der Gleichung (5) umgerechneten Hochfrequenzerwärmungen müssen wir denjenigen Betrag abziehen, der durch Glasverluste und Ohmsche Verluste in den Zuleitungen entsteht. Dabei sind die dielektrischen Verluste im Glas wegen der für alle Messungen

gleichen Hochfrequenzspannung in allen Fällen konstant, während die Erwärmung durch den Ohmschen Widerstand proportional dem Quadrat der Stromstärke, das heißt proportional zu ε^2 der Meßflüssigkeit ist. Wie schon Martin angibt (4), läßt sich diese Korrektur in der Form

$$Q_{Gl+W} = Q_{Gl} + p\varepsilon^2 \qquad (6)$$

schreiben, wobei Q_{Gl} die dielektrischen Verluste im Glas allein, Q_{Gl+W} die Summe der durch Ohmschen Widerstand und Glasverluste hervorgerufenen Erwärmung, ε die DK. der Flüssigkeit und p eine Gefäßkonstante darstellen. Durch Messung von unpolaren Flüssigkeiten als Dielektrikum läßt sich Q_{Gl+W} bestimmen, denn die gesamte, in diesem Falle auftretende Erwärmung erfolgt wegen des Widerstandes der Zuleitung und der Hochfrequenzverluste im Glas. Q_{Gl+W} wurde mit Benzol $\varepsilon = 2{,}260$, Hexan $\varepsilon = 1{,}877$ und Schwefelkohlenstoff $\varepsilon = 2{,}59$ als Dielektrikum gemessen. Da nun Q_{Gl+W} und ε für diese drei Fälle bekannt sind, lassen sich die bei allen Messungen konstanten Größen Q_{Gl} und p ausrechnen. (Methode der kleinsten Quadrate bei Berücksichtigung aller Messungen.) Wir finden für $Q_{Gl} = 0{,}1049$ cal/min und für $p = 0{,}02512$ cal/min.

Bemerkung: Die Steighöhe im Meßkondensator für Benzol beträgt 1,065 cm/min, das ergibt, da $\frac{c \cdot \varrho}{\alpha}$ für Benzol $= 0{,}302 \cdot 10^3$ wegen Gleichung (5) eine Erwärmung von 0,231 cal/min $= Q_{Gl+W}$. Für Hexan ist die Steighöhe 1,046 cm/min. Die Erwärmung beträgt, da $\frac{c \cdot \varrho}{\alpha} = 0{,}256 \cdot 10^3$, 0,192 cal/min.

Bei allen Messungen wird zunächst die Steighöhe h/min auf Grund der Gleichung (5) in cal/min umgerechnet und dann der zugehörige Betrag Q_{Gl+W} berechnet und subtrahiert. Dazu dient Gleichung

$$Q_{Gl+W} = 0{,}1049 + 0{,}02512 \cdot \varepsilon^2 \text{ cal/min.} \qquad (6b)$$

Setzen wir in diese Gleichung für ε beispielsweise 2,26 (Benzol) ein, so finden wir, daß 55 Proz. der immer noch vorhandenen zusätzlichen Erwärmung, durch den Ohmschen Widerstand der 4 mm starken Kupferröhrchen erfolgt und nur 45 Proz. auf dielektrische Verluste im Glas zurückzuführen sind.

Als letzte Korrektur müssen wir noch die während der Messung durch Leitung und Strömung hinausfließende Wärme bestimmen. Eine Berücksichtigung dieses Effektes ist notwendig, da bei Vernachlässigung desselben die Relaxationszeiten um 6 bis 10 Proz. zu niedrig liegen. Die hinausfließende Wärme selbst wurde auf folgende Weise bestimmt. Beobachtet man die Steighöhe als Funktion der Zeit, so findet man, daß, sobald der Sender weggeschaltet ist, nur noch Wärmeleitung und Wärmeströmung eine Änderung der Steighöhe bedingen. Hineinfließende Wärme auf Grund von Ohmschen Verlusten und Glasverlusten und herausfließende Wärme beeinflussen den Temperaturverlauf in den ersten Sekunden nach dem Wegschalten des Senders in derselben Weise wie während der Messung. Bei einer großen Zahl von Experimenten wurde, nachdem der Sender durch Anlegen von — 100 Volt an die Gitter (über ein Relais) gedrosselt war, der Verlauf der Temperaturfunktion durch eine Anzahl Stoppuhren bestimmt. Zeichnen wir diese Kurve, dann gibt uns die Steigung der Tangente im Nullpunkt die gesamte in den Meßkondensator hinein- und herausfließende Wärme an. Rechnen wir die für den Temperaturverlauf nach dem Wegschalten des Senders zunächst in cm/min erhaltenen Werte mittels Gleichung (5) in cal/min um, so erhalten wir Q_n. Subtrahieren wir davon den aus Gleichung (6b) erhaltenen Wert für Glas- und Ohmsche Verluste, so gibt uns die Differenz $Q_n - Q_{Gl+W}$ direkt an, wieviel cal in jeder Minute durch Wärmeleitung verlorengehen. Da bei unpolaren Flüssigkeiten sich für diese Differenz der Wert o ergab, erkannten wir wieder, daß bei diesen Flüssigkeiten keine Wärme durch anomale Absorption entsteht, also auch keine herausfließen kann. Für alle anderen Substanzen erhalten wir diese Differenz als eine eindeutige Funktion der in der Flüssigkeit bestehenden Hochfrequenzerwärmung. Es läßt sich nicht vermeiden, daß die einzelnen Meßpunkte für diese Korrektur, die selbst 10 bis 30 Proz. des Gesamteffektes beträgt, erheblich streuen. (Der einzelne Korrekturwert ist auf 10 Proz. unsicher, also ergibt sich für den Gesamtwert ein Fehler von 1—3 Proz.). Wesentlich kleiner wird dieser Fehler, wenn wir nicht die einzelne Messung für diese Korrektur zugrunde legen, sondern die Differenz $Q_n - Q_{Gl+W}$ als Funktion der Hochfrequenzerwärmung darstellen und bei der Zeichnung dieser Kurve möglichst alle gemessenen Werte berücksichtigen. In Fig. 4 ist die herausfließende Wärme $(Q_n - Q_{Gl+W})$ als Funktion der Wärmemenge Q_k gezeichnet. Wir erhalten Q_k als Differenz der gemessenen Erwärmung und der sich auf Grund von Gleichung (6b) ergebenden Glas- und Ohmschen Verlusten.

Bei sämtlichen Messungen wurde der Wert $Q_n - Q_{Gl+W}$ nach dieser Kurve bestimmt und zu der gemessenen Erwärmung addiert. Da diese Kurve für alle gefundenen Werte benutzt wird,

fallen noch bestehende Fehler heraus, soweit es sich um den Vergleich zweier Substanzen mit nahezu gleichen Effekten handelt.

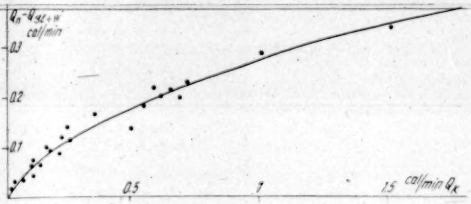


Fig. 4. Herausfließende Wärme als Funktion der Hochfrequenzerwärmung in der Flüssigkeit.

Obgleich die notwendigen Korrekturen scheinbar sehr vielseitig sind und die Bestimmung derselben verhältnismäßig ungenau ist, sind die Endergebnisse recht befriedigend. Gerade um möglichst genaue und eindeutige Resultate für τ zu bekommen, wurde der Berücksichtigung und Bestimmung aller Fehlerquellen soviel Aufmerksamkeit geschenkt. Das zeigt folgende Abschätzung aller vorkommenden Fehler.

Von jeder Lösung wurden 5–6 Messungen durchgeführt, die bis zu 1,5 Proz. vom Mittelwert abwichen. (Gemeint ist hier der unkorrigierte Meßwert in cm Steighöhe pro Minute.) Der mittlere Fehler des Mittelwertes ergibt sich nach Gauß zu 0,4 Proz. Bei der Umrechnung in cal/min geht ein Fehler von 0,5 bis 1 Proz. ein, der sich bei der Bestimmung von $\frac{c \cdot \varrho}{\alpha}$ ergibt. Dieser Fehler ist bedeutungslos, wenn es sich um einen Vergleich der Messungen untereinander handelt. Dasselbe gilt für alle folgenden Fehler mit Ausnahme derjenigen für μ (und der Gefäßverluste, wenn wir Ketone mit verschiedenen Relaxationszeiten vergleichen).

Die Gefäßverluste sind durch Gleichung (6b) bestimmt, und mit einem mittleren Fehler von 1,3 Proz. behaftet, wie sich aus Abweichungen der einzelnen unpolaren Substanzen ergab. Für die Korrektur wegen Wärmeleitung nach außen können wir auf Grund der Streuung bei der Darstellung der Kurve (Fig. 4) einen mittleren Fehler von 6 Proz. annehmen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über auftretende Fehler bei verschiedenen Hochfrequenzerwärmungen.

Tabelle I.

Hochfrequenzerwärmung cal/min	Streuung der Messungen cal/min	Gefäßverluste cal/min	Hinausfließende Wärme cal/min	Fehler in Prozent relativ	Fehler in Prozent absolut
0,10	± 0,0015	± 0,003	± 0,003	3,5	6,5
0,20	± 0,002	± 0,003	± 0,005	2,5	4
0,40	± 0,003	± 0,003	± 0,008	2	2,9
0,80	± 0,005	± 0,004	± 0,015	1,5	2,5
1,60	± 0,009	± 0,004	± 0,020	1,2	1,8

Die Fehler in der letzten Spalte beziehen sich auf Hochfrequenzerwärmungen — maßgebend für die Absolutwerte —, diejenigen der vorhergehenden Spalte geben an, wie groß die Genauigkeit der Resultate ist, soweit es sich um den Vergleich aller Ketone untereinander handelt. Bei der Bestimmung der Größe $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ fallen die durch die Streuung der einzelnen Messung bedingten Ungenauigkeiten heraus. Da für jede Substanz 4–7 Konzentrationen gemessen wurden, ergibt sich für $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ ein mittlerer Fehler von 3,5 bis 2 Proz., je nach der Größe der Hochfrequenzverluste. Für τ ergibt sich demnach, und zwar für den Absolutwert, wenn wir den möglichen Fehler für $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ mit 3,5 Proz., für C mit 1,5 Proz., für ω mit 1 Proz., für U mit 1,5 Proz. und für μ mit 2 Proz. annehmen nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Fehler von ± 5,5 Proz. Um diesen Fehler zu reduzieren, müßte hauptsächlich die Genauigkeit für μ größer sein[1]). In der Technik ist es üblich, bei Messungen von Hochfrequenzverlusten die Genauigkeit des Verhältnisses $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ (das ist der Tangens des Verlustwinkels) anzugeben. Wenden wir dieses Verfahren auf unsere Methode an, so

1) Etwa gleiche Fehlergrenzen für τ gibt auch Schmelzer in seiner letzthin erschienenen Arbeit an (Ann. Phys. (5) **28**, 35, 1937).

gelangen wir zu folgendem Ergebnis: Bei der Bestimmung und Umrechnung der Hochfrequenzerwärmung läßt sich ein Verlustwinkel von $\operatorname{tg} \alpha = 10^{-4}$ bei einer Wellenlänge von 3,80 m auf 5 Proz. genau messen.

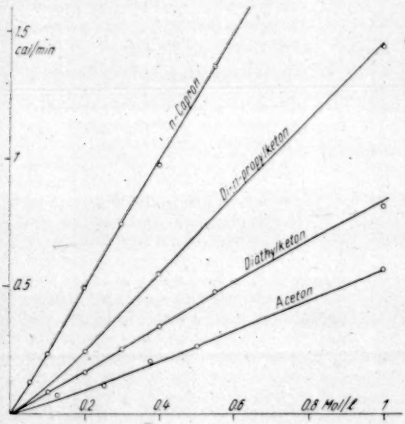


Fig. 5. Hochfrequenzverluste bei normalen Ketonen.

Sämtliche gemessenen Werte wurden auf die beschriebene Weise korrigiert und die gefundenen Hochfrequenzerwärmungen in cal/min als Funktion der Konzentration dargestellt. Zunächst wurden Azeton, Diäthylketon, *Di-n*-propylketon und *n*-Capron in Benzol als Lösungsmittel gemessen. Wir erhalten die Kurven der Fig. 5. Die Verluste der isomeren Verbindungen Methylpropylketon und Diäthylketon, *Di-iso*-propylketon, *Di-n*-propylketon und Önanthaldehyd, schließlich *n*-Capron und Methylnonylketon werden in Fig. 6 dargestellt. Die Konzentration wurde zwischen 0,1 und 1 Mol/Liter gewählt.

Während Fig. 5 uns den Verlauf der Hochfrequenzerwärmung mit steigender Konzentration bei den normalen Ketonen zeigt, soll Fig. 6 uns die Unterschiede zwischen isomeren Verbindungen veranschaulichen. Fig. 6 zeigt uns, daß erhebliche Unterschiede zwischen Molekülen gleicher Größe, gleichem Moment, aber verschiedener Struktur bestehen. Es fällt sofort der fast geradlinige Verlauf der Kurven auf und wir erkennen, daß bei den betrachteten Konzentrationen die Hochfrequenzerwärmung nahezu proportional der Konzentration ist. Um die bei höheren Konzentrationen unverkennbaren Abweichungen von der Geraden zu berücksichtigen, werden die gezeichneten Kurven dargestellt durch Gleichungen in der Form:

$$Q = aA + bA^3.$$

Wir verwenden $Q = aA + bA^3$ und nicht $Q = aA + cA^2$ oder $Q = aA + bA^2 + cA^3$. Es zeigte sich, daß bei Durchführung des allgemeinen Ansatzes der Koeffizient des quadratischen Gliedes klein wird, und die gemessenen Werte mit hinreichender Genauigkeit durch obige Gleichung approximiert werden. $\left(\frac{dQ}{dA}\right)_0 = a$ bezieht sich auf Erwärmungen in der Minute. Dividieren wir durch 60 und multiplizieren mit 4,186, um statt cal/min Watt zu erhalten, dann ist die Berechnung von τ nach Gleichung (4) möglich.

In Tabelle II sind sämtliche Werte für μ, $\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$ und τ in Benzol wiedergegeben. Es wurden, um unkontrollierbare Einflüsse des Benzols im Sinne von sich bildenden Komplexverbindungen festzustellen, eine Anzahl Substanzen außerdem in Hexan gemessen. Da es sich hier nur um Kontrollmessungen handelt, beschränkt sich diese Untersuchung auf jeweils nur eine Konzentration (0,4 Mol pro Liter). Tabelle III gibt die Relaxationszeiten in Hexan an und das Verhältnis von $\tau_{\text{Ben}} : \tau_{\text{Hex}}$.

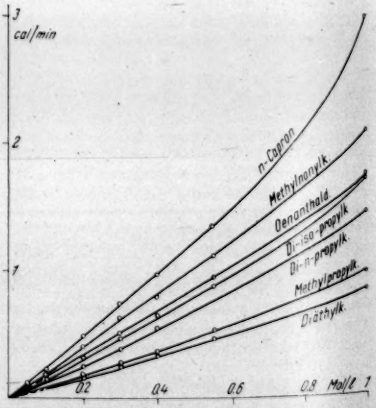


Fig. 6. Hochfrequenzverluste bei Gruppen isomerer Verbindungen.

Tabelle II.

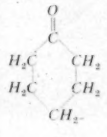
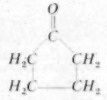
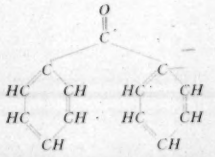
Substanz	Molgewicht	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$	$\left(\frac{dW}{dA}\right)_0$	$\tau \cdot 10^{11}$
Azeton	58,05	$CH_3-CO-CH_3$	2,74	0,0373	0,247
Diäthylketon	86,08	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	2,74	0,0578	0,383
Methylpropylketon	86,08	$CH_3-CO-(CH_2)_2-CH_3$	2,74	0,0641	0,424
Di-n-propylketon	114,11	$CH_3-(CH_2)_2-CO-(CH_2)_2-CH_3$	2,74	0,0844	0,559
Di-iso-propylketon	114,11	$(CH_3)_2-CH-CO-CH-(CH_3)_2$	2,80	0,1076	0,688
Önanthaldehyd	114,11	$H-CO-(CH_2)_5-CH_3$	2,50	0,1285	1,023
n-Capron	170,18	$CH_3-(CH_2)_4-CO-(CH_2)_4-CH_3$	2,74	0,1684	1,10
Methylnonylketon	170,18	$CH_3-CO-(CH_2)_8-CH_3$	2,76	0,1350	0,875
Pinakolin	100,10	$CH_3-CO-C-(CH_3)_3$	2,74	0,0517	0,338
Zyklohexanon	98,08		2,95	0,1181	0,678
Zyklopentanon	84,06		2,98	0,0961	0,551
Benzophenon	182,08		2,95	0,2815	1,61

Tabelle III.

Substanz	$\tau_{Hex} \cdot 10^{11}$	$\tau_{Ben} : \tau_{Hex}$
Azeton	0,186	1,33
Diäthylketon	0,268	1,43
Di-n-propylketon	0,399	1,40
n-Capron	0,804	1,37
Methylnonylketon	0,678	1,31
Benzophenon	1,232	1,31
Zyklopentanon	0,297	1,855
Zyklohexanon	0,433	1,57
Önanthaldehyd	0,660	1,55
Di-iso-propylketon	0,587	1,23
Pinakolin	0,336	1,02

5. Gefundene Relaxationszeiten in Abhängigkeit von

a) Molekülgröße.

Auf Grund der Untersuchungen Martins (4) und den vereinfachten Vorstellungen der Dipoltheorie vermuten wir ein Anwachsen der Relaxationszeiten proportional der Molekülgröße. Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Stoffe Diäthylketon, Azeton, *Di-n*-propylketon und *n*-Capron untersucht, Ketone, die sich jeweils um 2 oder mehr CH_2-Gruppen unterscheiden, in bezug auf die CO-Gruppe symmetrisch und in der Struktur geometrisch ähnlich sind. Zeichnen wir die gefundenen Relaxationszeiten, als Funktion der Molekülgröße, so erhalten wir, wie Fig. 7 zeigt, keinen geradlinigen Verlauf der Kurven. Ob wir dabei das Molekulargewicht durch Dichte oder, wie es Martin getan hat, die Zahl der C-Atome als Maß für die Molekulargröße benutzen, ist für den Verlauf der Kurven gleichgültig. Es ergibt sich eindeutig, sowohl in Benzol als auch in Hexan, ein Ansteigen der Verluste mit einer höheren Potenz der Molekülgröße als der ersten.

Anmerkung: Bei den Messungen Martins (4) ist, wenn man berücksichtigt, daß der mögliche Fehler 23 Proz. bei Propylalkohol und 10 Proz. bei Octylalkohol betragen kann, eine

ähnliche Kurve durchaus möglich, der Wert für Hexylalkohol braucht dann nicht mehr herauszufallen.

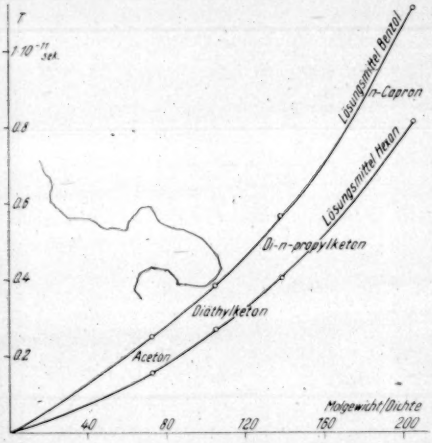


Fig. 7. Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Molekularvolumen.

Auf Grund der Dipoltheorie ergibt sich, wenn wir die für makroskopische Verhältnisse geltende Stokessche Formel auf Moleküldimensionen übertragen, für τ die einfache Formel

$$\tau = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \eta}{k \cdot T} \qquad (7)$$

(r = Molekülradius). Diese Formel gilt bei der Annahme kugelförmiger Moleküle unter der Voraussetzung, daß die benachbarten Lösungsmittelmoleküle bei einer Rotation des polaren Moleküls ohne Gleitung mitbewegt werden. Die Arbeiten von Malsch (3), Mizushima (17), Kitchin und Müller (18) und Martin (4) zeigen, daß diese Annahmen im großen und ganzen erfüllt werden, und daß Formel (7) im allgemeinen eine gute Näherung darstellt. Wir können dabei natürlich nicht verlangen, daß diese Gleichung uns mehr als die ungefähre Größenordnung der Relaxationszeit ergibt. Debye weist wiederholt darauf hin (1, 19), daß die Annahme kugelförmiger Moleküle nicht erfüllt sein kann, ja das τ wesentlich von der spezifischen Gestalt der Moleküle abhängen muß. Eine Berechnung der Molekülgröße durch Benutzung von $\eta = 6{,}26 \cdot 10^{-3}$ CGS. für Benzol wurde durchgeführt. In Tabelle IV werden eine Anzahl dieser Resultate dargestellt in Vergleich zu Berechnungen der Molekülgröße unter Verwendung der einfachen Formel:

$$r = \sqrt[3]{\frac{M}{8 \cdot \varrho \cdot N}}. \qquad (8)$$

Wir erhalten diese Beziehung, wenn wir voraussetzen, daß die Moleküle würfelartig angeordnet sind, für den Fall dichtester Kugelpackung wird der errechnete Radius noch größer.

Für Azeton findet man einen Molekülradius von 2,9 Å (Verdampfungswärme) und 1,9 Å (innere Reibung) (20). Es ergeben sich nach Formel (7) zu kleine Werte für den Radius r in Bestätigung der Messungen Martins.

Tabelle IV.

Stoff	Molekülradius nach Formel (7) cm	Molekülradius nach Formel (8) cm
Azeton	$1{,}09 \cdot 10^{-8}$	$2{,}48 \cdot 10^{-8}$
Diäthylketon	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$	$2{,}80 \cdot 10^{-8}$
Di-n-propylketon .	$1{,}42 \cdot 10^{-8}$	$3{,}06 \cdot 10^{-8}$
Di-iso-propylketon	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$	$3{,}11 \cdot 10^{-8}$
n-Capron	$1{,}78 \cdot 10^{-8}$	$3{,}50 \cdot 10^{-8}$

Wir finden eine Annäherung der gefundenen Werte an die errechneten mit zunehmenden Molekülvolumen. Diese Behauptung soll uns Fig. 8 veranschaulichen. Hier sind die auf Grund der Formel (7) gefundenen Radien dargestellt im Verhältnis zu den aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Werten.

Wir erkennen, daß während für Azeton sich nur 44 Proz. des errechneten Betrages ergibt, dieser Wert bei *n*-Capron etwa 51 Proz. beträgt. Bei Vergrößerung des Molekularvolumens passen sich die Verhältnisse dem makroskopischen Bild,

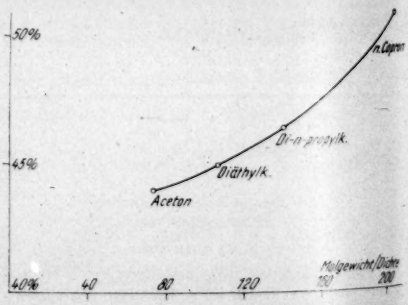


Fig. 8. Molekülradien berechnet nach der Stokesschen Formel in Abhängigkeit vom Molekularvolumen.

das wir zugrunde gelegt haben, immer mehr an und Formel (7) entspricht dann mehr der Wirklichkeit. Bei Betrachtungen über Brownsche Bewegung prüften schon vor einer Reihe von Jahren Perrin, Henri und Weiß (21) die Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes für kleinste Dimensionen. Sie fanden bessere Übereinstimmung mit der Einsteinschen Formel bei Vergrößerung der untersuchten Teilchen.

Man kann versuchen, die Abweichungen, die wir bei Verwendung der Formel (7) fanden, auf andere Einflüsse zurückzuführen. Im letzten Jahr erschienen Arbeiten von Debye (22, 23) über eine Behinderung der freien Rotation der Moleküle in Flüssigkeiten. Man legt diesen Betrachtungen folgendes Bild zugrunde: Es wird angenommen, daß die polaren Molekeln (und im geringen Grade auch unpolare) in Flüssigkeiten durch eine quasielastische Kraft gekoppelt sind mit einer Achse, die selbst wieder Bewegungen ausführen kann. Eine Verdrehung des Moleküls gegenüber dieser Achse ist verbunden mit einer Energieaufnahme, die z. B. bei Wasser bei 90° Drehwinkel etwa $10\,kT$ beträgt. Diese Erscheinung hat eine Verkleinerung der Polarisierbarkeit gegenüber den Messungen in Gasen zur Folge. So findet Müller (14) eine Verkleinerung von P bis zu 11 Proz. in verschiedenen Lösungsmitteln einer Behinderungsenergie von etwa $1\,kT$ entsprechend. Analog der Verminderung der Polarisierbarkeit verursacht diese quasielastische Kopplung eine Verkleinerung der Relaxationszeit τ, teils durch Verschiebung des Dispersionsgebietes nach kürzeren Wellen, teils durch kleinere Werte für ε''. Wollte man aber die um 50 Proz. zu kleinen Radien allein durch diesen Effekt erklären, so müßten wir Behinderungsenergien von $6\,kT$ annehmen, Energiewerte, die für Ketone in unpolaren Lösungsmitteln entschieden zu hoch sind. Die Behinderung der freien Drehbarkeit spielt natürlich bei den Ketonen mit niedrigem Molekulargewicht, Azeton, Diäthylketon usw., eine größere Rolle als bei den höheren Gliedern der Reihe. Ist doch bei jenen die *CO*-Gruppe, welche für diese Behinderungskräfte maßgebend ist, viel leichter zugänglich als bei den schweren Ketonen, bei denen die indifferenten CH_2-Gruppen eine räumliche Abschirmung verursachen[1]).

Zu kleine Radien für die Moleküle fand auch Jackson (24) bei seinen Untersuchungen polarer Substanzen in festen Grenzkohlenwasserstoffen. Seine Annahme, daß die Moleküle in sich beweglich sind, und sich nur ein Teil derselben im hochfrequenten Wechselfeld dreht, würde ergeben, daß für Azeton Formel (7) am besten erfüllt sein muß, und die schweren Ketone sich ihr am schlechtesten anpassen, also gerade das Gegenteil zu unserer obigen Feststellung.

1) Eine ausführliche Darstellung des Zusammenhanges zwischen Rotationsbehinderung und anomaler Dispersion finden wir in der kürzlich erschienenen Arbeit von P. Debye und W. Ramm (Ann. Phys. (5), **28**, 28, 1937).

b) Molekülstruktur.

Wir haben erkannt, daß die Forderungen des Stokesschen Gesetzes bei hinreichend großen Molekülen erfüllt sind, soweit wir die Lösungsmittelmoleküle selbst als klein gegenüber den polaren Molekeln betrachten dürfen, können aber auch dann nicht erwarten, daß Formel (7) unabhängig von der Molekülgestalt eine exakte Berechnung der Relaxationszeit gestattet. Es ist zu erwarten, daß dieselbe wesentlich von der speziellen Gestalt der Moleküle abhängt. Messungen an gleich großen Molekülen, aber verschiedener Struktur, sollen darüber Auskunft geben. Es wurden folgende Gruppen isomerer Stoffe untersucht:

Diäthylketon und Methylpropylketon: Es ergab sich eindeutig ein um 10 Proz. höheres τ für das unsymmetrische Methylpropylketon. Dieses Ergebnis bestätigte sich ausgezeichnet bei Kontrollmessungen nach einigen Monaten.

Von den Substanzen Önanthaldehyd, *Di-osi*-propylketon und *Di-n*-propylketon zeigt das Aldehyd eine wesentlich größere Hochfrequenzerwärmung, besonders wenn man das kleinere Moment berücksichtigt. τ für *Di-iso*-propylketon liegt um 23 Proz. höher als für das normale Keton. Messungen in Hexan zeigten den gleichen Befund. Wir schließen daraus, daß Unterschiede für τ durch die Struktur des Moleküls bedingt sind und sich nicht allein durch Lösungsmitteleinflüsse erklären lassen. Während die normalen Ketone, wie schon Stuart zeigte (25), eine mehr oder weniger langgestreckte Gestalt haben, nähert sich das *Di-iso*-propylketon der Kugelform. Augenscheinlich ist der Reibungswiderstand stabförmiger Moleküle geringer als der massengleicher Kugeln, soweit es sich um eine Rotation um die Längsachse handelt. Es ist natürlich bei einer exakten Durchrechnung zu beachten, daß bei der Bewegung des Momentes in die Feldrichtung auch die Rotation um die dazu senkrechte Achse berücksichtigt werden muß, ein Vorgang, dessen mathematische Erfassung kompliziert ist und der nur unter einschränkenden Bedingungen lösbar ist.

Von den beiden Isomeren *n*-Capron und Methylnonylketon zeigt die unsymmetrische Verbindung einen deutlich meßbaren kleineren Wert für τ in Benzol und auch in Hexan.

Interessant ist auch, daß die zyklischen Ketone wesentlich höhere Werte ergeben als die etwa gleich großen aliphatischen, und zwar in beiden Lösungsmitteln.

c) Einfluß des Lösungsmittels.

In der letzten Spalte der Tabelle III ist das Verhältnis der Relaxationszeiten in Benzol und Hexan angegeben. Wir finden einen konstanten Wert von 1,35–1,40 für die normalen Ketone Azeton, Diäthylketon, *Di-n*-propylketon und *n*-Capron. Das Verhältnis der makroskopischen Zähigkeiten beider Lösungsmittel ist $\eta_{Ben} : \eta_{Hex} = 1{,}86$. Der scheinbar niedrige Wert für $\tau_{Ben} : \tau_{Hex}$ bei Azeton erklärt sich leicht durch die sicher in Hexan größeren Assoziationseffekte (26). Wegen der Kleinheit der Erwärmung konnte keine verdünntere Lösung als 0,4 Mol/Liter von diesem Keton in Hexan mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden. $\tau_{Ben} : \tau_{Hex}$ liegt höher für Zyklohexanon, Önanthaldehyd und besonders Zyklopentanon. Der bei diesen Stoffen auftretende hohe Benzolwert deutet auf eine Anlagerung von Benzolmolekülen an die entsprechenden Dipolmoleküle hin; eine Erscheinung, die ein scheinbar größeres Molekül und damit größere Werte für τ zur Folge hat. Ähnliche Beobachtungen veröffentlicht Wolf (15), der bei der Messung der Ultraviolettabsorption eine wesentlich stärkere Abschirmung der polaren Gruppe durch Benzol besonders bei den zyklischen Ketonen findet. Kleine Werte für das Verhältnis $\tau_{Ben} : \tau_{Hex}$ finden wir für *Di-iso*-propylketon und besonders Pinakolin. Wegen der Seitenketten weichen diese Ketone wesentlich von den übrigen untersuchten Substanzen ab. Vielleicht ist die unterschiedliche Gestalt dieser Ketone die Ursache für die verschiedenen Reibungserscheinungen in den beiden Lösungsmitteln. Die bei den einzelnen Substanzen beobachteten Einflüsse des Lösungsmittels sind im allgemeinen nicht groß, sie genügen nicht, um die bei Molekülen gleicher Größe beobachteten Unterschiede zu erklären.

d) Abweichungen bei stärkerer Konzentration.

Unsere nächste Untersuchung soll den Assoziationserscheinungen zwischen den Dipolmolekülen gelten. Wie die Kurven der Fig. 5 und 6 zeigen, ergibt sich nahezu eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Absorption von der Konzentration. Wir könnten mit Malsch behaupten (27), daß bei Verlustwinkelmessungen Beeinflussungen durch Assoziationen bei den betrachteten Konzentrationen nicht auftreten. Nun zeigen aber Ketone, besonders Azeton und Diäthylketon, wie sich aus Beobachtungen der Polarisierbarkeit ergibt, mit wachsender Konzentration Assoziationen, die hier eine Verkleinerung von μ zur Folge haben (9). Die Kurven der Fig. 5 und 6 müßten demnach nach unten gekrümmt sein. Assoziationserscheinungen bedeuten aber gleichzeitig eine Vergrößerung der Moleküle und damit größere Hochfrequenzerwärmungen, außerdem eine Verkleinerung der Zahl der unabhängigen polaren Molekeln, also eine Veränderung der Konzentration A. Weiterhin ist die entstehende Hochfrequenzerwärmung, wie man aus Gleichung (3) erkennt, abhängig von der DK. der Lösung. Diese steigt mit wachsender Konzentration an, auch das bedingt stärkere Hochfrequenzverluste. Alle diese Erscheinungen, die bei den betrachteten verdünnten Lösungen noch keine entscheidende Rolle spielen, heben sich teilweise auf und haben den nahezu geradlinigen Verlauf der Kurven Fig. 5 und 6 zur Folge. Es ist deshalb sehr schwer, etwas Bestimmtes über Assoziationseffekte auszusagen, zumal Messungen bei höheren Konzentrationen nicht vorliegen.

6. Zusammenfassung.

Durch Messung der im hochfrequenten Wechselfeld entstehenden Wärme wird die Relaxationszeit einer Anzahl Ketone bestimmt. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse läßt sich weitgehend steigern, indem bei dem Aufbau der Apparatur alle störenden Effekte auf ein Minimum herabgedrückt werden und die Empfindlichkeit der Meßanordnung erhöht wird. Ein Verlustwinkel $\alpha = 10^{-4}$ läßt sich auf 5 Proz. genau messen bei 3,80 m Wellenlänge. Wir finden ein Anwachsen der Relaxationszeiten mit steigender Molekülgröße, und zwar mit einer höheren Potenz, als wir auf Grund der früheren Messungen erwarten. Es ergeben sich weiterhin Unterschiede für τ bei Dipolmolekülen von gleicher Größe, gleichem Moment, aber verschiedener Struktur. Einflüsse des Lösungsmittels und Assoziationserscheinungen der Dipolmoleküle untereinander werden untersucht. Eine Erklärung für die erhaltenen Resultate gibt uns die Dipoltheorie, Abweichungen ergeben sich auf Grund der Struktur der Dipolmoleküle und wegen der beschränkten Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für kleinste Dimensionen. Es zeigt sich, daß für die größeren der untersuchten Moleküle eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Meßresultat eintritt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete Interesse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye, meinen Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. Meerwein, Marburg, danke ich für die Überlassung des *n*-Capron und den Herren Dr. Ramm und Dr. Müller für das große Interesse und für manchen guten Ratschlag.

7. Literaturverzeichnis.

1) Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.
2) Harms, Ann. Phys. (4) **5**, 565, 1901.
3) Malsch, Ann. Phys. (5) **12**, 865, 1932.
4) Martin, Leipziger Dissertation, Physik. Zeitschr. **37**, 665, 1936.
5) Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.
6) Rohde u. Schlegelmilch, Elektrotechn. Zeitschr. **54** (1), 580, 1933.
7) Küpfmüller, Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 447, 1933.
8) Rohde, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 263, 1931.
9) Wolf, Zeitschr. f. phys. Chemie, (B), **2**, 39, 1929.
10) Beilstein, Handbuch, 1. Erg.-Bd., 361.
11) Richter-Anschütz, Lehrbuch der organ. Chemie Bd. 1, 283, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928.
12) Delange, Bulletin de la Société Chimique de France (4) **3**, 913.
13) Beilstein, Handbuch **7**, 10.
14) Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.
15) Wolf, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **3**, 128, 1929.
16) Donle, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 61, 1930.
17) Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
18) Kitchin u. Müller, Phys. Rev. **32**, 979, 1928.
19) Debye, Dipole Moments, The Faraday Society, S. 684, 1934.
20) Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., 104.
21) G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1913.
22) Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.
23) Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 193, 1935.
24) Jackson, Proc. Roy. Soc. **150**, 197, 1935.
25) H. A. Stuart, Molekülstruktur, J. Springer, Berlin 1934.
26) Snoek, Physik. Zeitschr. **35**, 911, 1934.
27) Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 383, 1932.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 18. März 1937.)

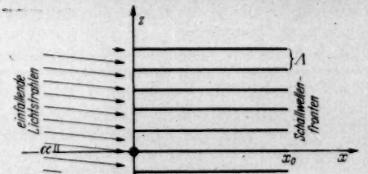
Intensitätsformeln zur Lichtbeugung an schwachen Ultraschallwellen.

Von Erwin David

Eine dem Übergang $\cos x$, $\sin x$ zu $e^{\pm ix}$ entsprechende Verallgemeinerung der Mathieuschen Funktion ermöglicht die Berechnung der Intensitäten des an Ultraschallwellen abgebeugten Lichts bei beliebiger Einfallsrichtung des Primärstrahls. Durchgeführt wird die Rechnung für die Intensitäten der ersten und zweiten Ordnung. Die Formeln gelten, wenn die Intensitäten der höheren Ordnungen vernachlässigbar klein sind.

Bei den Untersuchungen von Korff[1]) über Lichtbeugung an Ultraschallwellen in Luft hatten wir uns die Aufgabe gestellt, die Ergebnisse von Experiment und Theorie quantitativ zu vergleichen. Der Vergleich mit den damals in der Literatur vorliegenden theoretischen Arbeiten[2]) gelang nicht. In dem Fall des Lichteinfalls parallel zu den Schallwellenfronten, der in diesen Arbeiten hauptsächlich behandelt ist, wird beim Experiment das Ergebnis sehr stark durch die unvermeidbaren Unregelmäßigkeiten des Schallfeldes gefälscht. Die Schwingungsamplitude eines Piezoquarzes ist nämlich an verschiedenen Stellen seiner Oberfläche offenbar sehr verschieden. Durch eine Verallgemeinerung der Brillouinschen Rechnung[2]) wurde es möglich, die gegen die Unregelmäßigkeiten des Schallfeldes unempfindlichsten Fälle herauszufinden, bzw. die Wirkung der Unregelmäßigkeiten wenigstens qualitativ zu verstehen. Da die Verallgemeinerung der Rechnung eher eine Vereinfachung als eine Komplikation mit sich bringt, sei sie hier kurz mitgeteilt.

Wir setzen ein homogenes schwaches Schallwellenfeld voraus, dessen Fortpflanzungsrichtung wir, wie in nachstehender Figur dargestellt, als z-Achse unseres Koordinatensystems nehmen.



Lage des Koordinatensystems.

1) W. Korff, Phys. Zeitschr. **37**, 708, 1936.
2) L. Brillouin, Actualites scientifiques et industrielles (Hermann et Cie., Paris) **59**, 1933; R. Lucas, C. R. **195**, 1066, 1932; P. Debye, Phys. Zeitschr. **33**, 849, 1932.

Die x-Achse liege parallel zu den Schallwellenfronten, die sich von $x = 0$ bis $x = x_0$ erstrecken mögen. In dieses Schallfeld falle von links her unter einem kleinen Winkel α gegen die x-Richtung ein paralleles monochromatisches Lichtstrahlenbündel ein. Wir berechnen die Intensitäten der an den Schallwellen abgebeugten Spektren erster und zweiter Ordnung. Bei der Rechnung wird als unwesentlich für das Problem vernachlässigt:

1. Die Begrenzung des Schallfeldes in der z-Richtung und in der zu z und x senkrechten Richtung.
2. Die Fortbewegung der Schallwellen.

Die Lichtwellen gehorchen der Differentialgleichung

$$\Delta \mathfrak{E} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = 0 . \qquad (1)$$

Darin bedeutet $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke der Lichtwelle, n den in den Schallwellen leicht veränderlichen Brechungsindex. Wenn n_0 der normale Brechungsindex des Mediums ist, in dem die Schallwellen der Länge Λ laufen, und n_1 die sehr kleine Amplitude der Schwankung des Index ist, so gilt praktisch exakt

$$n = n_0 + n_1 \cos 2\pi \frac{z}{\Lambda} . \qquad (2)$$

Die Differentialgleichung (1) läßt sich durch den Ansatz lösen

$$\mathfrak{E} = \sum_m \mathfrak{c}_m f_{\gamma_m}(z)\, e^{2\pi i\left(\nu t - A_{\gamma_m}\frac{x}{\lambda}\right)} . \qquad (3)$$

Der Vektor $\mathfrak{c}_m$ gibt Amplitude und Polarisation der m-ten Partialwelle. Durch $f_{\gamma_m}(z)$ wird die Abhängigkeit dieser Welle von z gegeben. Die doppelte Indizierung mit γ_m wird sich später als zweckmäßig erweisen. Die Funktionen f ergeben sich nämlich aus einer Differentialgleichung als abhängig von einem kontinuierlich veränderlichen Parameter γ; für die Summe (3) sind zur Erfüllung der Randbedingung Funktionen f mit bestimmten $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$ auszuwählen. Im Exponenten bedeuten ν die Frequenz, $\lambda = \lambda_{\text{Vak}}/n_0$ die ungestörte Wellenlänge des Lichtes im Medium. Der Faktor $A_\gamma \approx 1$ ergibt sich aus dem Eigenwert der Differentialgleichung für f_γ.

Diese Differentialgleichung erhalten wir durch Eintragen des Ansatzes (3) in (1)

$$\frac{d^2 f_\gamma}{d z^2} - 4\pi^2\left(\frac{A_\gamma^2}{\lambda^2} - \frac{\nu^2 n^2}{c^2}\right) f_\gamma = 0 . \qquad (4)$$

Die Koeffizienten vereinfachen sich, wenn an Stelle von z die Variable

$$\bar{z} = \frac{2\pi}{\Lambda} z \qquad (5)$$

eingeführt wird. Außerdem ist einzusetzen: $\nu/c = 1/\lambda_{\text{Vak}} = 1/n_0\lambda$ und nach Gleichung (2) $n^2 = n_0^2 + 2\, n_0 n_1 \cos\bar{z} + ((n_1^2 \cos^2\bar{z}))$. Da beim Experiment $n_1 < 10^{-3}$ ist, kann das Glied $n_1^2 \cos^2\bar{z}$ vernachlässigt werden. Weiterhin bezeichnen wir die für die Stärke des Schallfeldes charakteristische Größe, nach der im folgenden entwickelt wird, mit δ.

$$\delta = \frac{n_1 \Lambda^2}{n_0 \lambda^2} . \qquad (6)$$

Wegen der Größe des Faktors Λ^2/λ^2 (10^4 bis 10^5) kann δ trotz der Kleinheit von n_1 die Größenordnung 1 haben. Da, wie sich später zeigen wird, die Intensität der n-ten Beugungsordnung den Faktor δ^{2n} enthält, bedeutet $\delta \ll 1$ das Erscheinen weniger, in der Intensität monoton mit der Ordnungszahl abfallender Beugungsordnungen. Bei $\delta \sim 1$ oder $\delta > 1$ erscheinen viele Beugungsordnungen mit komplizierter Verteilung der Intensitäten. Als letzten Schritt in der Vereinfachung der Differentialgleichung (4) kürzen wir den Ausdruck mit R_γ ab, der sich durch die soeben angegebenen Umformungen als Eigenwert der Differentialgleichung ergibt.

$$R_\gamma = \frac{\Lambda^2}{\lambda^2}\left(1 - A_\gamma^2\right) . \qquad (7)$$

So entsteht aus Gleichung (4) die endgültige Differentialgleichung für f_γ:

$$\frac{d^2 f_\gamma}{d\bar{z}^2} + \left(R_\gamma + 2\delta\cos\bar{z}\right) f_\gamma = 0 . \qquad (8)$$

Die Gleichung wird in zweiter Näherung in δ gelöst durch die Funktion

$$f_\gamma = e^{i\gamma\bar{z}} + \frac{\delta}{2}\left|\frac{e^{i(\gamma+1)\bar{z}}}{\gamma+\frac{1}{2}} - \frac{e^{i(\gamma-1)\bar{z}}}{\gamma-\frac{1}{2}}\right| + \frac{\delta^2}{8}\left|\frac{e^{i(\gamma+2)\bar{z}}}{(\gamma+\frac{1}{2})(\gamma+1)} + \frac{e^{i(\gamma-2)\bar{z}}}{(\gamma-\frac{1}{2})(\gamma-1)}\right| + \delta^3 \ldots \qquad (9)$$

Dazu gehört der Eigenwert

$$R_\gamma = \gamma^2 + \frac{\delta^2}{2(\gamma+\frac{1}{2})(\gamma-\frac{1}{2})} + \delta^4 \ldots \qquad (9a)$$

Wegen der Kleinheit von λ^2/Λ^2 ergibt sich A_γ aus Gleichung (7) in sehr guter Näherung zu

$$A_\gamma = 1 - \frac{\lambda^2\gamma^2}{2\Lambda^2} - \delta^2\frac{\lambda^2}{4\Lambda^2(\gamma+\frac{1}{2})(\gamma-\frac{1}{2})} \ldots \qquad (10)$$

Für eine weitergehende Entwicklung der komplex dargestellten Mathieuschen Funktionen (9) setzen wir

$$f_\gamma = \sum_{k,l} a_{kl}\,\delta^k\, e^{i(\gamma+l)\bar{z}}\,; \qquad R_\gamma = \sum b_k \delta^k\,. \quad (11)$$

Aus der Differentialgleichung (8) sind für die Koeffizienten a und b unschwer die Rekursionsformeln (13) und (14) abzuleiten. Zunächst können wir willkürlich festsetzen:

$$a_{00} = 1\,; \qquad a_{k0} = 0 \quad \text{für} \quad k \neq 0\,. \quad (12)$$

Wir legen damit nur die Normierung fest. Für die übrigen a_{kl} mit $k = 1, 2, \ldots \infty$ und $1 \leq |l| \leq k$ gilt

$$a_{kl} = \frac{1}{(2\gamma + l)\,l}\left\{ a_{k-1,\,l-1} + a_{k-1,\,l+1} + \sum_{m=1}^{m=k-|l|} a_{k-m,\,l}\, b_m \right\}. \quad (13)$$

Die b_k ergeben sich zu

$$\left.\begin{aligned} b_0 &= \gamma^2\,; \\ b_k &= -\,(a_{k-1,\,-1} + a_{k-1,\,+1}) \quad \text{für} \quad k \neq 0\,. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Die Entwicklungen gelten nicht für die halb- und ganzzahligen Werte von γ, da dann Nenner verschwinden. Solange wir uns auf erste Näherungen beschränken, kommen wir durch Grenzübergang im Endresultat zu den richtigen Werten auch für die halb- und ganzzahligen γ[1]).

Nach Aufstellung der Funktionen f_γ handelt es sich nun darum, durch Bestimmung der Koeffizienten c_m in Gleichung (3) die Lichtwellen darzustellen. Die Vektoren in Gleichung (1) bedeuten, daß die Gleichung getrennt für die einzelnen Komponenten von f gilt. Infolgedessen ist die Summe (3) auch getrennt für die einzelnen Komponenten aufzustellen. Wesentlich ist für uns nur die Komponente in Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtstrahls. Da die Sekundärstrahlen kleine Winkel mit dem Primärstrahl bilden ($\sim \Lambda/\lambda$), so ist der Fehler, den wir durch Ersetzen des Betrags ihrer elektrischen Vektoren durch diese Komponente begehen, nur von der Größenordnung λ^2/Λ^2[2]). Wir bezeichnen die Komponente durch lateinische Buchstaben E und e.

Die unter dem Winkel α einfallende Welle möge für $x \leq 0$ die Wellenfunktion haben:

$$E = e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{x\cos\alpha - z\sin\alpha}{\lambda}\right)}. \quad (15)$$

Da α klein ist, entwickeln wir $\cos\alpha = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2$ und $\sin\alpha = \alpha$. Außerdem ersetzen wir z nach Gleichung (5) durch $\bar{z}$, und, um Koeffizienten zu sparen, führen wir als letzte die Abkürzungen ein:

$$\bar{\alpha} = \frac{\Lambda}{\lambda}\,\alpha\,; \qquad \bar{x} = \frac{\pi\lambda}{\Lambda^2}\,x\,. \quad (16)$$

So entsteht

$$E_{x\leq 0} = e^{i(\bar{\alpha}\bar{z} + \bar{\alpha}^2\bar{x})}\cdot e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)}. \quad (17)$$

Für $x = 0$ soll diese Funktion mit der Summe (3) übereinstimmen. Das ergibt:

$$e^{i\bar{\alpha}\bar{z}} = \sum_m c_m f_{\gamma_m}(\bar{z})\,. \quad (18)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten c_m kann nicht genau nach der üblichen Weise erfolgen, da die Funktionen f_γ weder rein periodisch sind, noch im Unendlichen verschwinden. Wir definieren deshalb als Orthogonalitätsbedingung, die, wie man z. B. durch Einsetzen der f_γ nach Gleichung (9) nachprüfen kann, erfüllt ist.

$$\lim_{\bar{z}_0\to\infty} \frac{1}{\bar{z}_0} \int_{-\bar{z}_0}^{+\bar{z}_0} f_\beta^*\, f_\gamma\, d\bar{z} = \text{Const}\cdot\delta_{\beta\gamma}\,. \quad (19)$$

Die f_γ bilden zusammen mit den Mathieuschen Funktionen ein vollständiges System von im Unendlichen beschränkten Eigenfunktionen der Differentialgleichung (8) vom Sturm-Liouvilleschen Typus. Deshalb muß die Entwicklung (18) möglich sein. Wie sich im folgenden automatisch ergibt, entsteht auf der rechten Seite von Gleichung (18) eine Summe und kein Integral, weil die linke Seite periodisch ist. Nach der üblichen Schlußweise, d. h. Multiplikation der Gleichung (18) mit einem bestimmten $f_{\gamma_m}^*$ und Ausführung der Integration (19), müssen die Koeffizienten c_m die Werte haben:

$$c_m = \lim_{\bar{z}_0\to\infty} \frac{\int_{-\bar{z}_0}^{+\bar{z}_0} f_{\gamma_m}^*\, e^{i\bar{\alpha}\bar{z}}\, d\bar{z}}{\int_{-\bar{z}_0}^{+\bar{z}_0} f_{\gamma_m}^*\, f_{\gamma_m}\, d\bar{z}} \quad (20)$$

[1]) Bei einer komplexen Lösung einer reellen Differentialgleichung sind bekanntlich Real- und Imaginärteil für sich Lösungen. Diese reellen Lösungen existieren auch für γ ganz- oder halbzahlig. Es sind die Mathieuschen Funktionen. Die Vereinigung der jeweils zusammengehörigen zwei zu einer komplexen Lösung ist aber deshalb nicht möglich, weil sie zwei verschiedenen Eigenwerten R angehören. Bei allgemeinem γ haben sie dagegen denselben Eigenwert. Durch Grenzübergang kommt man nicht von unseren f_γ zu den Mathieuschen Funktionen.

[2]) Vgl. L. Brillouin, l.c. S. 21–22.

Beim Einsetzen von $f^*_{\gamma_m}$ nach Gleichung (9) finden wir:

Nur wenn $\gamma_m = \bar{\alpha} +$ ganze Zahl ist, verschwindet der Ausdruck (20) nicht, denn nur dann enthält $f^*_{\gamma_m}$ ein Glied mit $e^{-i\bar{\alpha}\tilde{z}}$, das im Integranden $f^*_{\gamma_m} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}}$ ein nicht oszillierendes Glied ergibt. Also setzen wir zweckmäßigerweise:

$$\gamma_m = \bar{\alpha} + m \,. \tag{21}$$

Wenn $\bar{\alpha}$ nicht ganz- oder halbzahlig ist, treten auch keine ganz- oder halbzahligen γ_m auf, so daß wir die Mathieu-Funktionen bei der Entwicklung im allgemeinen nicht gebrauchen.

Bei den γ_m nach Gleichung (21) haben die Integranden in Gleichung (20) die Periode 2π, so daß an die Stelle von Gleichung (20) treten kann

$$c_m = \frac{\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}+m} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} d\tilde{z}}{\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}+m} f_{\bar{\alpha}+m} d\tilde{z}} \,. \tag{22}$$

In erster Näherung in δ ist das Normierungsintegral im Nenner von Gleichung (22) gleich 2π, also erhalten wir die Koeffizienten:

$$c_0 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} d\tilde{z} = 1 + ((\delta^2)) \,,$$

$$c_1 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}+1} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} d\tilde{z} = -\frac{\delta}{2(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})} + ((\delta^2)),$$

$$c_{-1} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}-1} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} d\tilde{z} = +\frac{\delta}{2(\bar{\alpha}-\frac{1}{2})} + ((\delta^2)),$$

$$c_2 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f^*_{\bar{\alpha}+2} e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} d\tilde{z} = ((\delta^2)) \,.$$

Wir haben jetzt alle Größen berechnet, um das Feld der Lichtwellen im Gebiet der Schallwellen durch die Summe (3) darzustellen. Neben den soeben gewonnenen c_m sind die $f_{\gamma_m} = f^*_{\bar{\alpha}+m}$ nach Gleichung (9) einzusetzen. Die Exponenten ergeben sich aus Gleichung (10) und (16) zu

$$2\pi i\left(\nu t - A_{\bar{\alpha}+m}\frac{x}{\lambda}\right) = 2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) + i(\bar{\alpha}+m)^2\overline{x} + ((\delta^2)) \,.$$

Unter Weglassung von Gliedern in δ^2 lautet die Summe (3) explizit ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} E = \Big|\Big(e^{i\bar{\alpha}\tilde{z}} + \frac{\delta}{2(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})} e^{i(\bar{\alpha}+1)\tilde{z}} - \frac{\delta}{2(\bar{\alpha}-\frac{1}{2})} e^{i(\bar{\alpha}-1)\tilde{z}}\Big) e^{i\bar{\alpha}^2\overline{x}} \\ - \frac{\delta}{2(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})} e^{i(\bar{\alpha}+1)\tilde{z}} e^{i(\bar{\alpha}+1)^2\overline{x}} + \frac{\delta}{2(\bar{\alpha}-\frac{1}{2})} e^{i(\bar{\alpha}-1)\tilde{z}} e^{i(\bar{\alpha}-1)^2\overline{x}}\Big| e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)} \Big| \end{aligned} \tag{23}$$

Die Glieder mit $e^{i(\alpha+1)\tilde{z}}$ entsprechen der einen ersten Beugungsordnung. Sie lassen sich zusammenfassen zu:

$$E_1 = \frac{\delta}{2(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})}\left(e^{-2i(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})\tilde{z}} - 1\right) e^{i[(\bar{\alpha}+1)\tilde{z}+(\bar{\alpha}+1)^2\overline{x}]} e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)} \,. \tag{24}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (15) bis (17) stellen wir fest, daß E_1 Lichtwellen darstellt, die unter dem Winkel $\alpha + \lambda/\Lambda$ gegen die x-Achse geneigt verlaufen. Nach dem Austritt aus dem Schallfeld bei $x = x_0$ laufen diese Wellen als ungestörte ebene Wellen weiter. Das Amplitudenquadrat $|E_1(x_0)|^2$ gibt deshalb die zur Beobachtung kommende Intensität I_1 der ersten Ordnung. I_1 ist in Bruchteilen der Intensität des einfallenden Lichtes ausgedrückt, da wir diesem in Gleichung (15) die Amplitude 1 gegeben haben.

Da $|e^{-2i(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})\overline{x}_0} - 1| = 2\sin(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})\overline{x}_0$ ist, erhalten wir als Endergebnis für die Intensität dieser ersten Ordnung:

$$I_1 = \left(\frac{\delta \sin(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})\overline{x}_0}{\bar{\alpha}+\frac{1}{2}}\right)^2 . \tag{25}$$

Aus den Symmetrieverhältnissen folgt, daß wir die Intensität I_{-1} der anderen ersten Ordnung erhalten, indem wir in Gleichung (24) $\bar{\alpha}$ durch $-\bar{\alpha}$ ersetzen. Die Maximalintensität

$I_1^{\max} = \delta^2 \bar{x}_0^2$ wird bei $\bar{\alpha} = -\frac{1}{2}$ erreicht[1]), d. h. wenn die Schallwellenfronten die Winkelhalbierende zwischen Primär- und Sekundärstrahl bilden (Braggsche Reflexion). Die in Gleichung (5), (6) und (16) eingeführten Abkürzungen bedeuteten: (n_1 durch Lorenz-Lorentzsche Formel und Schallgesetze bestimmt)

$$\bar{x} = \frac{\pi \lambda}{\Lambda^2} x\,; \qquad \bar{z} = \frac{2\pi}{\Lambda} z\,; \qquad \bar{\alpha} = \frac{\Lambda}{\lambda} \alpha\,; \qquad \delta = \frac{n_1 \Lambda^2}{n_0 \lambda^2} = \frac{(n_0^2+2)(n_0^2-1)}{6 n_0^2} \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} \sqrt{\frac{2 E_s}{\varrho v^2}}\,. \tag{26}$$

n_0 = Brechungsindex, Λ = Schallwellenlänge, λ = Lichtwellenlänge im Medium, E_s = Schallenergie/cm³ (Schalldichte), ϱ = Dichte, v = Schallgeschwindigkeit, x_0 = Breite der Schallwellenfronten, α = Winkel zwischen einfallenden Lichtstrahlen und Schallwellenfronten (im Medium!).

Selbstverständlich gilt für die nach Durchgang durch die Schallwellen zur Beobachtung kommende Intensität der 0. Ordnung:

$$I_0 = 1 - (I_1 + I_{-1} + \cdots),$$

aber man müßte zur Ableitung dieses Resultats in Gleichung (23) die Glieder mit δ^2 mitnehmen.

Ohne Wiedergabe der genau wie bei der ersten Ordnung verlaufenden Rechnung (nur die goniometrische Umformung ist mühevoller) sei die Intensität der zweiten Ordnung angegeben:

$$I_2 = \delta^4 \frac{\frac{1}{4}\left[(\bar{\alpha}+1)\sin(\bar{\alpha}+\frac{3}{2})\bar{x}_0 \sin(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})\bar{x}_0\right]^2 + \frac{1}{16}\left[\frac{1}{2}\sin 2(\bar{\alpha}+1)\bar{x}_0 - (\bar{\alpha}+1)\sin \bar{x}_0\right]^2}{(\bar{\alpha}+\frac{3}{2})(\bar{\alpha}+1)(\bar{\alpha}+\frac{1}{2})}\,. \tag{23}$$

I_{-2} erhält man wie I_{-1} durch Ersetzen von $\bar{\alpha}$ durch $-\bar{\alpha}$. Die maximale Intensität erhält die zweite Ordnung wie die erste, wenn Braggsche Reflexion an den Schallwellenfronten stattfindet, d. h. bei $\bar{\alpha} = -1$. Zwei weitere Maxima liegen bei $\bar{\alpha} = -\frac{1}{2}$ und $\bar{\alpha} = -\frac{3}{2}$, also bei Braggscher Reflexion von der nullten in die erste oder von der ersten in die zweite Ordnung

$$\bar{\alpha} = -1\,; \qquad I_2 = \delta^4\left[\bar{x}_0^2 - 2\bar{x}_0 \sin \bar{x}_0 + (2\sin\tfrac{1}{2}x_0)^2\right],$$

$$\bar{\alpha} = -\tfrac{1}{2}\,, \qquad \bar{\alpha} = -\tfrac{3}{2}\,; \qquad I_2 = \frac{\delta^4}{4}\left[\bar{x}_0^2 - \bar{x}_0 \sin 2\bar{x}_0 + \sin^2 \bar{x}_0\right].$$

Wir haben, wie das immer bei der Behandlung dieses Problems geschehen ist, ein ebenes, homogenes, scharf begrenztes Schallwellenfeld vorausgesetzt. Wenigstens für die erste Ordnung kann man sich von dieser Einschränkung frei machen, indem man ein reales Schallfeld durch Superposition solcher Idealfelder darstellt. Da unsere Rechnung bis zum Ausdruck (24) linear verläuft, wären diese Ausdrücke zu superponieren. Wenn die praktische Ausführung dieser Superposition auch kaum in Frage kommt, da man weder das Schallfeld noch das Beugungslicht genügend genau analysieren kann, so kann man doch aus der theoretischen Möglichkeit den Schluß ziehen: Auch bei komplizierten schwachen Schallfeldern ist die Intensität der ersten Beugungsordnung bei unveränderter Form der Schallwellen proportional der Schallenergie. Außerdem kann man diese Überlegung zur Erklärung der in der Korffschen Arbeit Fig. 11 gegebenen Kurven[2]) heranziehen. Die Verbreiterung der Maxima und die zu hohe Lage der Kurven wird durch die gegen die Hauptrichtung der Schallwellen etwas gedrehten Komponenten des Schallfeldes bewirkt, die man zur Darstellung der Ungleichmäßigkeit des Feldes benötigt. Links von den Hauptmaxima macht sich eine besonders starke Komponente bemerkbar, die die Intensität bei $\alpha = 0$ in der sogenannten Symmetriestellung total fälscht. Eine Komponente des Schallfeldes und mithin das ganze Schallfeld beugt bei einem bestimmten Einfallswinkel α dieselbe Intensität in z. B. die rechte Ordnung, die es bei Verdrehung nach links um den Winkel λ/Λ in die linke Ordnung beugt. Die somit theoretisch zu fordernde Übereinstimmung der Form der beiden Kurven ist experimentell sehr gut herausgekommen.

1) Daß dieser Grenzübergang in Gleichung (25) richtig ist, wurde durch Berechnung von I_1 für $\alpha = \frac{1}{2}$ mit Hilfe der Mathieuschen Funktionen sichergestellt.

2) Physik. Zeitschr. **37**, 717, 1936.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Eingegangen 22. März 1937.)

Anschauliche Betrachtungen zur Lichtbeugung an schwachen Ultraschallwellen.

Von Erwin David.

In der vorhergehenden Arbeit[1]) wurde der Durchgang von Lichtwellen durch ein Ultraschallwellenfeld mathematisch abstrakt behandelt. Im folgenden stellen wir den Verlauf, der sich dort in erster Näherung ergeben hat, bildmäßig dar. Der geometrisch-optisch unverständliche Verlauf läßt sich durch anschauliche Überlegungen qualitativ verständlich machen. Die Betrachtungen geben eine gute Abschätzungsmöglichkeit für die Gültigkeitsgrenzen der geometrisch-optischen Berechnungsmethode und der nur die Phasenverschiebung berücksichtigenden Berechnungsmethode für die Lichtbeugung an Ultraschallwellen. Der mathematisch weniger interessierte Leser kann die kurze Rechnung überschlagen, die zu dem in Fig. 1 und 2 dargestellten Lichtwellenverlauf führt, und die Figuren unmittelbar als Ergebnis der Rechnung hinnehmen.

Das Feld der Lichtwellen wird in der Gleichung (23)[2]) der vorigen Arbeit gegeben. In etwas anderer Zusammenfassung der Summanden und Faktoren lautet sie:

$$E=\left[1+\frac{\delta}{2\left(\bar{\alpha}+\frac{1}{2}\right)}e^{i\bar{z}}\left(1-e^{2i\left(\bar{\alpha}+\frac{1}{2}\right)\bar{\tau}}\right)-\frac{\delta}{2\left(\bar{\alpha}-\frac{1}{2}\right)}e^{-i\bar{z}}\left(1-e^{2i\left(\bar{\alpha}-\frac{1}{2}\right)\bar{\tau}}\right)\right]\cdot e^{i\left(\bar{\alpha}\bar{z}+\bar{\alpha}^2\bar{\tau}\right)}e^{2\pi i\left(\nu t-\frac{r}{\lambda}\right)}. \tag{1}$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist in Gleichung (26) auf S. 591 angegeben. Die Lage des Koordinatensystems findet man in der Figur auf S. 587.

Die letzten beiden Faktoren von Gleichung (1) stellen die ungestörten Lichtwellen dar. Den ersten Faktor, der die Störung enthält, zerlegen wir in Real- und Imaginärteil:

$$\left.\begin{aligned}E=\Bigg[1&+\frac{\delta}{\bar{\alpha}+\frac{1}{2}}\sin\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}-\frac{\delta}{\bar{\alpha}-\frac{1}{2}}\sin\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\\&-\frac{i\delta}{\bar{\alpha}+\frac{1}{2}}\cos\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}-\frac{i\delta}{\bar{\alpha}-\frac{1}{2}}\cos\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\Bigg]\cdot E_{\text{ungestört}}.\end{aligned}\right| \tag{2}$$

Bei Vernachlässigung von Gliedern mit δ^2 können wir diesen Ausdruck, der die Form hat:

$$E=[1+\delta a+i\delta b]\cdot E_{\text{ungestört}}$$

ersetzen durch:

$$E=(1+\delta a)e^{i\delta b}\cdot E_{\text{ungestört}}.$$

Ist die ungestörte Amplitude gleich 1, so ist die gestörte

$$\left.\begin{aligned}A&=1+\delta a;\\A&=1+\frac{\delta}{\bar{\alpha}+\frac{1}{2}}\sin\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}-\frac{\delta}{\bar{\alpha}-\frac{1}{2}}\sin\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}.\end{aligned}\right| \tag{3}$$

Die Phasenverschiebung φ gegenüber der ungestörten Welle beträgt:

$$\left.\begin{aligned}\varphi&=d\,b;\\\varphi&=-\frac{\delta}{\bar{\alpha}+\frac{1}{2}}\cos\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}-\frac{\delta}{\bar{\alpha}-\frac{1}{2}}\cos\left\{\bar{z}+\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}\right\}\sin\left(\bar{\alpha}-\tfrac{1}{2}\right)\bar{\tau}.\end{aligned}\right| \tag{4}$$

In dem Spezialfall des symmetrischen Einfalls, d. h. $\bar{\alpha}=0$ vereinfachen sich die Ausdrücke zu

$$A=1+2\delta\cos\bar{z}\,(1-\cos\bar{\tau}), \tag{5a}$$

$$\varphi=-2\delta\cos\bar{z}\sin\bar{\tau}. \tag{5b}$$

Bei Einfall unter dem Braggschen Glanzwinkel, z. B. $\bar{\alpha}=+\frac{1}{2}$, ergibt sich

$$A=1+\delta\sin(\bar{z}+\bar{\tau})\sin\bar{\tau}-\delta\bar{\tau}\sin\bar{z}, \tag{6a}$$

$$\varphi=-\delta\cos(\bar{z}+\bar{\tau})\sin\bar{\tau}-\delta\bar{\tau}\cos\bar{z}. \tag{6b}$$

Diese beiden Fälle sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Es ist jeweils das Gebiet von $x=0$ bis $x=2\Lambda^2/\lambda$ und von $z=-\frac{1}{2}\Lambda$ bis $z=+\frac{1}{2}\Lambda$ aus der Figur auf S. 587 dargestellt. Der Abschnitt in der z-Richtung stellt ja den Periodizitätsbereich des ruhend gedachten Schallfeldes dar; in den folgenden Schallwellen wiederholt sich derselbe Lichtstrahlen- und, abgesehen

1) E. David, Physik. Zeitschr. **38**, 587, 1937.
2) S. 590 dieser Zeitschrift.

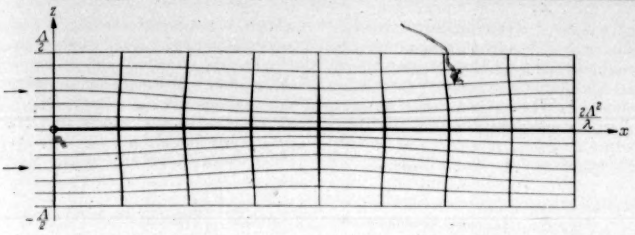


Fig. 1. Lichtwellen- und Lichtstrahlenverlauf bei symmetrischem Lichteinfall.

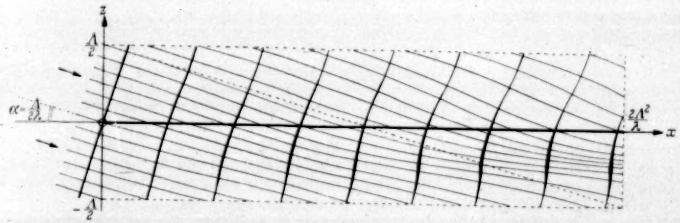


Fig. 2. Lichtstrahlenverlauf bei Lichteinfall unter dem Braggschen Winkel.

von konstanten Phasenverschiebungen, auch derselbe Lichtwellenfrontenverlauf. Um zu brauchbaren Bildern zu gelangen, wurde der Maßstab in der z-Richtung stark vergrößert. Ebenso ist die Intensität des Schallfeldes und die daraus folgende Verbiegung der Lichtwellenfronten übertrieben groß gewählt.

Die starke Linie auf der x-Achse stellt das Druckmaximum der Schallwelle dar, während sich an den oberen und unteren Rändern der Figuren Druckminima befinden. Die etwa in z-Richtung verlaufenden Linien sind einzelne herausgegriffene Lichtwellenfronten. Die Verbiegung gegenüber der ungestörten Form bei $x = 0$ wird durch Gleichung (5b) bzw. (6b) gegeben. Die Amplituden, Gleichung (5a, 6a), sind durch die Stärken der Linien angedeutet. Nachträglich wurden die Lichtstrahlen als Orthogonaltrajektorien der Lichtwellenfronten konstruiert[1]). Der in Fig. 2 punktiert weitergezeichnete ungestörte Lichtstrahl zeigt, daß der dargestellte Abschnitt in der x-Richtung die Strecke ist, in der ein unter dem Braggschen Winkel einfallender Lichtstrahl bei Wegfallen der Störung gerade eine Schallwelle überqueren würde.

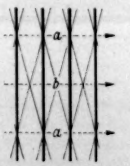
1) Die Maßstabsvergrößerung in der z-Richtung zerstört ja an und für sich die Orthogonalität. Zur Wiederherstellung wurden die Lichtwellenfronten in demselben Maße gedreht, wie die Lichtstrahlen. Das ist näherungsweise möglich, weil die vorkommenden Richtungen der Lichtwellenfronten nur wenig von der ungestörten Richtung abweichen.

Betrachten wir jetzt die Figuren genauer, um uns den Lichtwellenverlauf zu erklären! Wir werden zunächst die geometrisch-optische Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit v des Lichts vom Brechungsindex n heranziehen. Es ist ja $v = c/n$. Nach dem Eintritt der Lichtwellen in die Schallwellen bei $x = 0$ bleibt die Lichtwellenfront in der Nähe des Druckmaximums der Schallwelle wegen des größeren Brechungsexponenten zurück. Entsprechend eilt sie an den oberen und unteren Rändern bei den Druckminima etwas vor. Diese Durchbiegung sollte in Fig. 1 geometrisch-optisch immer weitergehen, bis die Lichtstrahlen anfangen, sich auf der x-Achse zu kreuzen. Statt dessen finden wir bereits im zweiten Viertel der Figur die geometrisch-optisch unverständliche Tatsache, daß die Wellenfront in der Mitte trotz des größeren Brechungsindexes schneller läuft als am oberen und unteren Rand der Figur. Dadurch wird bei $x = \Lambda^2/\lambda$ die ebene Wellenfront wiederhergestellt. Das Schnellerlaufen der Mitte geht weiter, so daß eine entgegengesetzte Verbiegung der Wellenfront eintritt, die am Ende der Figur geometrisch-optisch wieder aufgehoben wird. Auf diese Weise entsteht schließlich wieder die ungestörte ebene Welle konstanter Amplitude, und der ganze Vorgang beginnt von Neuem, wenn die Schallwellenfront noch länger ist.

Für Fig. 2 erhalten wir den geometrisch-optischen Verlauf in durchaus ausreichender

Näherung, wenn wir den Lichtwellenfronten diejenigen Phasenverschiebungen geben, die der nach der jeweils betrachteten Stelle hingelangende ungestörte Lichtstrahl auf seinem Weg durch die Schallwelle erleiden würde. Daraus folgt erstens: Bei einem bestimmten x hat derjenige Strahl die größte Phasenverzögerung erlitten, der auf seinem bisherigen Wege durch die Schallwelle ebensoviel oberhalb wie unterhalb der x-Achse gelaufen ist. Also sollte sich die Stelle größter Linksdurchbiegung der Wellenfront vom Koordinatennullpunkt geradlinig nach der rechten unteren Ecke der Figur bewegen. Zweitens hat am rechten Ende der Figur jeder ungestörte Strahl genau eine Schallwelle überquert. Die Phasenverschiebungen heben sich also auf, es sollte die ebene Wellenfront näherungsweise wiederhergestellt sein. Dieser geometrisch-optische Verlauf ist in Fig. 2 nur am Anfang verwirklicht. Später bewegt sich die Stelle größter Durchbiegung der Wellenfront recht genau entlang der x-Achse. Die geometrisch-optisch unverständliche nach „oben" gerichtete Komponente dieser Bewegung muß daherrühren, daß die „unteren" Teile der Wellenfronten, die vergrößerte Amplitude haben, relativ zu schnell laufen. Auf genau dieselbe Erscheinung waren wir ja bereits in Fig. 1 gestoßen. Durch ganz einfache Überlegungen soll im Folgenden gezeigt werden, daß es sich dabei um ein ganz allgemeines Wellenphänomen handelt.

a



b

Fig. 3a und b. Superposition eines Wellenfeldes mit veränderlicher Amplitude aus ebenen Wellen.

Wir betrachten ein Wellenfeld, bei dem die Amplitude längs der Wellenfronten periodisch wechselt (Fig. 3a). Ein solches Wellenfeld entsteht durch Superposition eines Hauptwellenzuges (stark ausgezogene Wellenfronten in Fig. 3b) mit zwei schwächeren, schräg zum Hauptwellenzug verlaufenden Nebenwellenzügen. Längs a fallen die Maxima der Nebenwellen auf die Maxima der Hauptwellen und verstärken diese. Längs b fallen dagegen die Minima der Nebenwellen mit den Maxima der Hauptwellen zusammen, so daß diese geschwächt werden. An Fig. 4 überlegen wir uns, was mit dem Wellensystem von Fig. 3b beim Weiterlaufen nach rechts geschieht. In einer gewissen Zeit wird eine Hauptwellenfront von A nach B gelangen. Die in A mit ihr zusammenfallenden Nebenwellen laufen während derselben Zeit von C nach D. Da $\overline{AB} = \overline{CD}$ ist, folgt aus der Figur ohne weiteres, daß D vor B liegt. Das Nebenwellensystem erleidet also eine Vorverschiebung

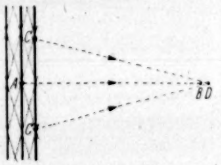
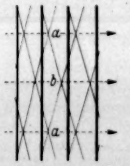
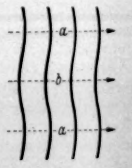


Fig. 4. Voreilen der Nebenwellen.

gegenüber dem Hauptwellensystem. In Fig. 5a ist eine Vorverschiebung um $\lambda/4$ dargestellt. Durch Vornahme der Superposition entsteht Fig. 5b. Längs a bewirken die gegen den Hauptwellenzug um $\lambda/4$ vorverschobenen Nebenwellen eine Verrückung der Wellenfront nach rechts. Längs b verlagern die der Hauptwelle im Abstand $\lambda/4$ nachlaufenden Nebenwellen die resultierende Wellenfront nach links. Durch Vergleich von Fig. 3a und 5b finden wir das gewünschte Ergebnis: An Stellen größerer Amplitude läuft die Wellenfront vor, an Stellen



a



b

Fig. 5a und b. Superposition bei vorverschobenem Feld der Nebenwellen.

kleinerer Amplitude bleibt sie zurück[1]). Die vorhergehende Arbeit gibt eine quantitative Erfassung dieses Effekts in vollkommenerer Weise, als es auf Grund des eben entwickelten Gedankenganges möglich wäre. Sie dürfte sich daher an dieser Stelle erübrigen.

Wir können jetzt die in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Strahlengänge erklären. Wie schon erwähnt, erfolgt in Fig. 1 nach Eintritt der Lichtwellen ins Schallfeld zunächst der geometrischen Optik entsprechend eine sinusförmige

1) Dieser Effekt darf nicht als Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Amplitude gedeutet werden!

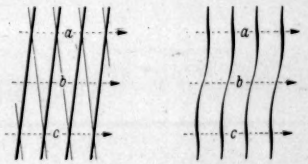
Verbiegung der Lichtwellenfront nach links. Die Lichtstrahlen laufen nach der x-Achse, dem Dichtemaximum der Schallwelle, zusammen. Die dadurch bewirkte Vergrößerung der Lichtwellenamplitude in der Umgebung von $z = 0$ hat ein Schnellerlaufen zur Folge. Die Konzentration der Lichtstrahlen nach der x-Achse zu muß so lange vor sich gehen, bis das Schnellerlaufen überwiegt, die Wellenfront entgegen der geometrischen Optik wieder eben wird. Daß in der zweiten Hälfte der Figur sich alles symmetrisch in umgekehrter Reihenfolge abspielt, ist selbstverständlich. In dem Fall des Lichtstrahleneinfalls parallel zu den Schallwellenfronten wirken die geometrisch-optische Verzögerung der Lichtwellenfronten in den Dichtemaxima der Schallwellen und die aus der Amplitudenvergrößerung folgende Beschleunigung gegeneinander. Die Sekundärstrahlen werden infolgedessen nicht sonderlich stark.

Die in Fig. 1 auftretenden Formen der Lichtwellenfront liegen zwischen den Grenzfällen der Fig. 3a und 5b. Sie sind also, wie wir das verlangen müssen, aufzufassen als Superpositionen eines Hauptwellenzuges, des Primärstrahls, mit zwei gleich starken, schräg dazu verlaufenden Nebenwellenzügen, den beiden Sekundärstrahlen erster Ordnung. Was als Beugungsfigur in der Brennebene einer Linse zur Beobachtung kommt, ist ja die Zerlegung der Lichtwellenfront am Ende des Schallfeldes in ebene Wellen.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Einfall des Lichtes unter dem Braggschen Winkel verhält sich das Licht auch zunächst so, wie man es geometrisch-optisch erwartet. Die Stelle größter Durchbiegung der Lichtwellenfront läuft nach unten, wie das am deutlichsten an der Lichtwellenfront bei $x = \frac{1}{2}\Lambda^2/\lambda$ in Erscheinung tritt. Später aber bewegt sich diese Stelle größter Durchbiegung ziemlich genau entlang der x-Achse, weil die „unteren" Hälften der Lichtwellenfronten wegen ihrer größeren Amplitude schneller laufen. So unterstützen sich die beiden Effekte. Die immer weitergehende geometrisch-optische Verbiegung der Lichtwellenfronten hat die immer weitergehende Energiekonzentration der Lichtwellen in der Umgebung von $z = -\Lambda/4$ zur Folge. Erst diese Energiekonzentration ermöglicht die starke Durchbiegung, indem sie durch ihr relatives Schnellerlaufen das Maximum der Durchbiegung bei $z = 0$ in der Gegend des größten Brechungsindexes hält. Dadurch erklärt sich die besonders bei großer Ausdehnung des Schallfeldes in der x-Richtung[1]) recht große Intensität der einen Beugungsordnung bei Lichteinfall unter dem Braggschen Winkel.

1) W. Korff, Physik. Zeitschr. **37**, 708, 1936, ist fast bis $4\,\Lambda^2/\lambda$ gegangen.

Daß im wesentlichen nur eine Beugungsordnung entsteht, geht aus Fig. 6 hervor, in der die Überlagerung eines Hauptwellenzuges mit einem schwächeren Sekundärwellenzug vorgenommen ist. Längs a und c werden die Hauptwellen durch die Nebenwellen verstärkt, längs b geschwächt. Zwischen a und b verlagern die Nebenwellen die Phase der Hauptwellen vor, zwischen b und c zurück. Das so entstandene Wellenbild entspricht genau dem von Fig. 2, womit gezeigt ist, daß im Braggschen Fall wesentlich ein Sekundärstrahl entsteht. Das nicht gänzliche Verschwinden des anderen Sekundärstrahles erster Ordnung erklärt sich dadurch, daß die Lage der Stelle maximaler Amplitude in Fig. 2 um ein Geringes von der Lage in Fig. 6b abweicht.



a b

Fig. 6a und b. Superposition eines Hauptwellenzuges mit einem einzelnen Sekundärwellenzug.

Wie schon am Anfang der Arbeit erwähnt, können wir aus unserer Darstellung auf die Gültigkeitsgrenzen der rein geometrisch-optischen Berechnungsmethode von Lucas und Biquard[1]) und der nur die Phasenverschiebung berücksichtigenden Methode von Raman und Nagendra Nath[2]) schließen. Die geometrisch-optische Methode wird falsch, wenn das Schnellerlaufen der Teile der Wellenfronten mit größerer Amplitude wesentlich wird. Das tritt etwa bei $x = \frac{1}{4}\Lambda^2/\lambda$ ein. Recht gute Ergebnisse wird diese Methode also liefern, wenn die Ausdehnung des Schallfeldes in Lichtrichtung kleiner ist. Diese Grenze, die wir für schwache Ultraschallwellen erhalten, ist für starke Wellen noch zu weit. Treten Sekundärstrahlen bis zur n. Ordnung auf, so wäre als äußerstes die Überlagerung dieser Sekundärstrahlen mit dem Primärstrahl zu betrachten. Die Strecke in der x-Richtung, die bei dieser Überlagerung erforderlich ist, damit ein Wellensystem der in Fig. 3a dargestellten Form in eines der in Fig. 5b dargestellten übergeht, ist

1) R. Lucas, C. R. **195**, 1066, 1932.
2) C. V. Raman und N. S. Nagendra Nath, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **2**, 406, 1935; siehe auch E. Hiedemann und E. Schreuer, Zeitschr. f. Phys. **99**, 363, 1936.

um einen Faktor $1/n^2$ kleiner als bei der ersten Ordnung. Man geht also sicher, wenn man die Gültigkeit der geometrisch-optischen Methode auf eine Erstreckung des Schallfeldes in Lichtrichtung von $\Lambda^2/2n^2\lambda$ einschränkt. Tatsächlich dürfte diese Grenze zu eng sein, da der Übergang aus der o. in die n. Ordnung viel weniger direkt, als über die dazwischenliegenden Ordnungen vor sich geht.

Die alleinige Berücksichtigung der Phasenverschiebung ist ausreichend, solange nur eine Verbiegung der Wellenfront, aber noch keine wesentliche Ungleichmäßigkeit der Amplitude eingetreten ist. Durch eine zufällige Kompensation von Fehlern, d. h. die Amplitudenänderung wird weggelassen und dafür die Phasenverschiebung zu groß genommen, liefert das Phasenverschiebungsverfahren noch bei $x_0 = \frac{1}{4}\cdot\Lambda^2/\lambda$ die Intensität der Sekundärstrahlen erst 5 Proz. zu groß. Das gilt für schwache Ultraschallwellenfelder. Bei stärkeren Feldern gelangen wir dadurch, daß die geometrische Optik in dem in Betracht kommenden Bereich leidlich gilt, zu einer groben Abschätzung der Gültigkeitsgrenze. Verlangen wir z. B., daß die am stärksten abgelenkten Lichtstrahlen um nicht mehr als $1\frac{1}{0}\cdot\Lambda$ abgelenkt werden sollen, so ergibt sich als obere Grenze für die Erstreckung des Schallfeldes in der Lichtrichtung etwa $\frac{1}{15}\frac{\Lambda^2}{\delta\lambda}$. Dabei ist δ die auf S. 591 in Gleichung (26) angegebene Größe, die von der Stärke des Schallfeldes abhängt.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Eingegangen 22. März 1937.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, unter Mitarbeit von K. Boehle und S. Flügge, Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften. Bd. IV. 3. Aufl. 8°. XIII u. 381 S. Mit 25 Abb. Berlin 1935. J. Springer. Geh. RM 27.—, geb. RM 28.80.

Die vorliegende dritte Auflage des bekannten Madelungschen Buches ist gegenüber den früheren in weitem Maße vervollkommnet. Sowohl der rein mathematische Teil, an dem K. Boehle mitgearbeitet hat, als auch der physikalische Teil, für den S. Flügge mitverantwortlich ist, sind in ihren einzelnen Abschnitten teils wesentlich erweitert, teils besser angeordnet. Einzelne Kapitel sind ganz neu hinzugekommen. Dabei sind namentlich die Erfordernisse der neueren Entwicklung der Physik stark berücksichtigt. So findet man im mathematischen Teil die Abschnitte über Entwicklung nach orthogonalen Funktionensystemen und über Variationsrechnung sehr eingehend dargestellt. Dazu kommt ein neues Kapitel über Gruppentheorie. Bei den Differentialgleichungen werden auch die Störungsprobleme behandelt. Im physikalischen Teil ist der Abschnitt Quantentheorie ganz neu geschrieben und enthält die wesentlichen Züge der Quantenmechanik und Strahlungstheorie. Im Abschnitt Statistische Methoden sind die neuen Statistiken hinzugekommen.

Im ganzen ist eine Reihe von Umstellungen und Hervorhebungen vorgenommen worden, die den Gebrauch des Buches sehr übersichtlich gestalten. (Die große Zahl von Druckfehlern der früheren Auflagen scheint auch stark vermindert zu sein.) Beispiele und Spezialfälle sind in einen Anhang gekommen, wo sie den Zusammenhang nicht stören.

Durch diese Neuerungen ist das Buch wesentlich verbessert und dem Ziele des Verfassers nähergekommen, ein theoretisches Analogon des Kohlrausch darzustellen, in dem man die mathematischen Methoden und Formeln der Physik bequem nachschlagen kann. Man wird es in Physik und Technik stets gut gebrauchen können.

Einer besonderen Empfehlung des bewährten Werkes bedarf es nicht. Man kann der neuen Auflage des Madelung nur eine große Verbreitung wünschen.

B. Mrowka.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Universität Leipzig Dr. Hans Erbring für Chemie, insbesondere für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. P. Royen für anorganische Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Königsberg Dr. Eduard Gottfried Steinke zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Freiburg i. Br.

Gestorben: Der Erfinder der drahtlosen Telegraphie, Ehrenpräsident der Italienischen Akademie Marchese Guglielmo Marconi, der ord. Professor für chemische Technologie an der Andhra University in Waltair Brit. Indien Dr. Ludwig Wolf, der Erfinder auf photographischem Gebiete Frederick E. Ives in Philadelphia, der frühere Professor der Farbstoffchemie an der Universität zu Leeds A. G. Perkin.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — „I. v. W. g.". — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.